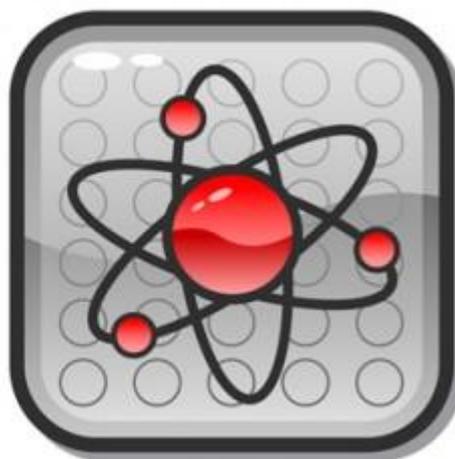


*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования*

БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Уфа
Башкирский ГАУ
2016

УДК 54(07)
ББК 24я7
О28

Рецензенты:

к.х.н, доцент кафедры физической химии и химической экологии
ФГБОУ ВО БашГУ Р.Р. Ильясова;

к.х.н., доцент кафедры общей и аналитической химии
ФГБОУ ВО Уфимского государственного нефтяного технического
университета С.Б. Денисова

О28 Общая и неорганическая химия. Учебное пособие / Е.С. Ганиева, Г.Б. Шабаева, Р.А. Нурушев, Р.Р. Зарипов – Уфа: БашГАУ, 2016. – 191 с.

Учебное пособие разработано в соответствии с требованиями, предъявляемыми ФГОС ВО по направлениям подготовки бакалавров 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 19.03.03 Продукты питания животного происхождения, 19.03.04 Технология продукции и организации общественного питания, 35.03.02 Зоотехния, 35.03.03 Агрохимия и агропочвоведение, 35.03.04 Агрономия, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции, 35.03.01 Лесное дело и 36.05.01 Ветеринария.

Учебное пособие состоит из двух частей. Первая часть посвящена теоретическим вопросам химии, содержит упражнения и задачи для организации самостоятельной работы студентов. Во второй части приведены лабораторные работы по основным темам дисциплины.

УДК 54(07)
ББК 24я7
О28

© Башкирский государственный аграрный университет, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Часть 1. Теоретические основы химии

Предисловие	5
Эквивалент. Моль – эквивалент. Молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.	6
Основы химической термодинамики	14
Основы химической кинетики	19
Химическое равновесие	21
Дисперсные системы и их классификация	34
Способы выражения концентрации растворов	39
Коллигативные свойства растворов	44
Теория электролитической диссоциации	50
Вода – слабый электролит. Ионное произведение воды	61
Гидролиз солей	65
Строение атома. Периодическая система Д.И. Менделеева	73
Химическая связь	88
Комплексные соединения	92
Окислительно – восстановительные реакции	119
Общая характеристика p – элементов III A и IVA групп	130
Общая характеристика элементов VIIIВ группы	134
Общая характеристика элементов VIВ группы	137
Общая характеристика элементов IB группы	139

Часть 2. Лабораторный практикум

<i>Техника безопасности проведения работ в химической лаборатории</i>	149
<i>Лабораторная работа №1. Определение эквивалентной массы сложного вещества</i>	150
<i>Лабораторная работа №2. Химическая кинетика и химическое равновесие</i>	153
<i>Лабораторная работа №3. Получение и свойства дисперсных систем</i>	156
<i>Лабораторная работа №4. Способы выражения концентрации раствора</i>	160
<i>Лабораторная работа №5. Теория электролитической диссоциации</i>	163
<i>Лабораторная работа №6. Гидролиз солей</i>	165
<i>Лабораторная работа №7. Комплексные соединения</i>	167
<i>Лабораторная работа №8. Окислительно – восстановительные реакции</i>	170
<i>Лабораторная работа №9. Химические свойства р – элементов III A и IVA – групп</i>	172
<i>Лабораторная работа №10. Химические свойства элементов VIII B группы</i>	174
<i>Лабораторная работа №11. Химические свойства элементов подгруппы хрома</i>	176
<i>Лабораторная работа №12. Химические свойства элементов IB группы</i>	177
Приложение	179
Экзаменационные вопросы	186
Литература	191

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди основных проблем, стоящих перед обществом, можно выделить несколько главных: 1) обеспечение населения земного шара продуктами питания; 2) обеспечение энергией; 3) обеспечение сырьем, в том числе и водой; 4) охрана окружающей среды, экологическая и радиационная безопасность жителей планеты, замедление негативных последствий интенсивной производственной деятельности и защита человека от результатов этой негативной деятельности. В связи с этим, знание основ общей и неорганической химии необходимо для будущих специалистов, так как данная дисциплина является фундаментом при последующем изучении органической химии, биологической химии, аналитической химии, пищевой химии, физической и коллоидной химии.

Данное учебное пособие состоит из двух частей. В первой части рассмотрены теоретические вопросы химии, а именно закон эквивалентов, основные закономерности химических реакций, свойства растворов, теория электролитической диссоциации, строение атома и периодический закон. Более подробно рассмотрены природа химической связи и свойства комплексных соединений, химия биогенных d – элементов, которые играют важную роль в химии живого. В связи с новыми требованиями ФГОС ВО перед высшими учебными заведениями стоит задача по подготовке личности современного студента, способной к самоусовершенствованию, самооцениванию, самостоятельному приобретению новых знаний, принятию самостоятельных решений, определению содержания своей деятельности и нахождению средств её реализации, поэтому данное учебное пособие содержит достаточно большой объем заданий, позволяющих организовать самостоятельную работу студентов.

Во второй части учебного пособия приведены лабораторные работы по основным темам дисциплины, направленные на лучшее усвоение теоретического материала и формирование практических навыков проведения химического эксперимента и химического анализа, необходимых при изучении органической химии, биологической химии, аналитической химии, физической и коллоидной химии.

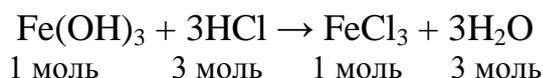
Большое внимание уделено количественной стороне рассматриваемых закономерностей для того, чтобы студенты при изучении курса получали представление о порядке величин и характере их изменений в зависимости от условий, поэтому многие химические характеристики веществ приведены в приложении.

Часть 1. Теоретические основы химии

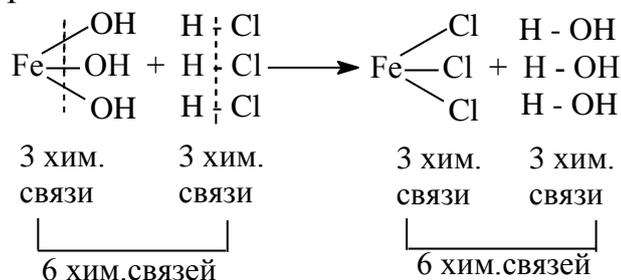
Эквивалент. Моль - эквивалент. Молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов

Эквивалент - одно из стехиометрических понятий химии, указывает на равноценность количественных отношений исходных и образующихся веществ в химической реакции. Такая равноценность обуславливается равенством числа разрывающихся химических связей в исходных веществах и образующихся - в продуктах реакции.

Пример:



В графической форме:



1Fe(OH)₃, 1HCl, 1FeCl₃, 1HON содержат различное число реакционно-способных химических связей и в этом смысле указанные количества этих веществ не равноценны, не эквивалентны.

Реакция произойдет, если на 3 разрывающиеся химические связи в Fe(OH)₃ будет приходится 3 связи в HCl, что соответствует 3HCl. Как показывает приведенное выше уравнение, равноценными (другими словами, эквивалентными) по числу связей будут 1Fe(OH)₃, 3HCl, 1FeCl₃, 3HON. Эквивалентными будут и такие доли молекул веществ, которые соответствуют возможности образования одной химической связи. Для 1 моля сложного вещества эта доля определит 1 моль-экв.

$$1 \text{ моль - экв.} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{\text{х.св.}}}$$

Масса одного моль - эквивалента сложного вещества, называемая молярной массой эквивалента, равна:

$$M_{\text{э}} = \frac{M}{n_{\text{х.св.}}}$$

Число реакционноспособных химических связей в зависимости от состава и строения вещества можно выразить более конкретно:

Типы соединений	$n_{x.св.}$
Кислоты	n_{H^+}
Основания	n_{OH^-}
Соли	$n_{kt} \cdot Z_{kt} = n_{An} \cdot Z_{An}$
Оксиды	$n_{элемент} \cdot Z_{элемент} = n_O \cdot Z_O$

В рассматриваемой реакции:

$$1 \text{ моль - экв } Fe(OH)_3 = \frac{1 \text{ моль}}{n_{x.св.}} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{OH^-}} = \frac{1}{3} \text{ моль}$$

$$M_{\text{Э}}(Fe(OH)_3) = \frac{M}{n_{x.св.}} = \frac{M}{n_{OH^-}} = \frac{107 \text{ г/моль}}{3} = 35,6(6) \text{ г/моль - экв.}$$

$$1 \text{ моль - экв } HCl = \frac{1 \text{ моль}}{n_{x.св.}} = \frac{1 \text{ моль}}{n_{H^+}} = 1 \text{ моль}$$

$$M_{\text{Э}}(HCl) = \frac{M}{n_{x.св.}} = \frac{M}{n_{H^+}} = \frac{36,5 \text{ г/моль}}{1} = 36,5 \text{ г/моль - экв.}$$

Значения масс эквивалентов сложных веществ можно выразить через массы эквивалентов, элементов или ионов его составляющих. Заменяя в выражении $M_{\text{Э}} = \frac{M}{n_{x.св.}}$ молярную массу на численно равную относительную молекулярную (M_r), молярную массу эквивалента – на эквивалентную (Э), получим:

$$\text{Э} = \frac{Mr}{n_{x.св.}} = \frac{Mr, kt + Mr, An}{n_{x.св.}} = \frac{Mr, kt}{n_{x.св.}} + \frac{Mr, An}{n_{x.св.}} = \text{Э}kt + \text{Э}An$$

Эквивалентность реагирующих и образующихся веществ отражает закон эквивалентов, которому можно придать различные математические выражения:

$$1) n_{\text{Э},1} = n_{\text{Э},2} = n_{\text{Э},3} = \dots$$

$n_{\text{Э}}$ – число моль-эквивалентов

$$n_{\text{Э}} = \frac{m}{M_{\text{Э}}}; \quad n_{\text{Э}} = \frac{V}{V_{\text{Э}}};$$

m – масса;

V – объем;

$V_{\text{Э}}$ – объем одного моль-эквивалента газообразного вещества.

$$2) \frac{m_1}{M_{\text{Э},1}} = \frac{m_2}{M_{\text{Э},2}} \text{ или } \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{Э},1}}{M_{\text{Э},2}}$$

$$3) \frac{m_1}{M_{\text{Э},1}} = \frac{V_2}{V_{\text{Э},2}} \text{ или } \frac{m_1}{V_2} = \frac{M_{\text{Э},1}}{V_{\text{Э},2}}$$

Объем 1 моль - эквивалента газов имеет различные значения:

$$1 \text{ моль-экв. } H_2 = \frac{1 \text{ моль}}{n_H \cdot B_H} = \frac{1}{2} \text{ моль}$$

1 моль H_2		22,4 л	x = 11,2 л
1 моль-экв \rightarrow 1/2 моль		x л	

$$V_{Э, H_2} = \frac{V}{n_{Э}} = \frac{11,2 \text{ л}}{1 \text{ моль-экв}} = 11,2 \frac{\text{л}}{\text{моль-экв}}$$

$$1 \text{ моль-экв. } O_2 = \frac{1 \text{ моль}}{n_O \cdot B_O} = \frac{1 \text{ моль}}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4} \text{ моль}$$

1 моль O_2		22,4 л	x = 5,6 л
1 моль-экв \rightarrow 1/4 моль		x л	

$$V_{Э, O_2} = \frac{V}{n_{Э}} = \frac{5,6 \text{ л}}{1 \text{ моль-экв}} = 5,6 \frac{\text{л}}{\text{моль-экв}}$$

Перед решением задач необходимо вспомнить:

1. простое и сложное вещество;
2. валентность элемента;
3. основные классы неорганических соединений;
4. номенклатура неорганических соединений;
5. графические формулы неорганических соединений;
6. понятие основность кислоты;
7. понятие кислотность основания;
8. электролитическая диссоциация неорганических соединений;
9. относительная атомная масса элемента;
10. относительная молекулярная масса вещества;
11. молярная масса вещества;
12. эквивалент;
13. моль – эквивалент,
14. молярная масса эквивалента;
15. закон эквивалентов.

Упражнения и задачи

1. Какие элементы таблицы периодической системы во всех соединениях будут иметь постоянное значение эквивалентной массы? Какими выражениями можно определить эти значения:

а) $\mathcal{E} = Ar$	б) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{2}$	в) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{3}$	г) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{4}$
д) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{5}$	е) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{6}$	ж) $\mathcal{E} = \frac{Ar}{7}$	

2. Рассчитайте значения эквивалентных масс элемента хлора в соединениях:

- а) HCl б) HClO в) HClO₂ г) HClO₃
д) HClO₄

3. Эквивалентная масса трехвалентного элемента равна 9. Определите элемент.

4. Эквивалентная масса серы в ее соединении с кислородом равна 5,33. Составьте химическую формулу оксида.

5. Определите соотношение между моль-эквивалентом и молем для следующих веществ:

- а) меди (II) б) железа (III) в) уксусной кислоты
г) гидроксида алюминия д) фосфата кальция е) фосфата калия

6. Сколько моль-эквивалентов составляют:

- а) 9,9 г гидроксида цинка; б) 34,2 г сульфата алюминия;
в) 980 г серной кислоты; г) 12,6 г азотной кислоты.

7. В мерной колбе на 1 л растворили 80 г гидроксида натрия. Сколько моль – эквивалентов NaOH это составляет?

8. 1 л раствора сульфата меди (II) должен содержать 0,5 моль – эквивалентов этого вещества. Сколько граммов CuSO₄ · 5H₂O потребуется для приготовления 100 мл такого раствора?

9. Определите моль – эквивалент Al(OH)₃ в реакциях:

- а) Al(OH)₃ + 3HCl → AlCl₃ + 3H₂O
б) Al(OH)₃ + 2HCl → AlOHCl₂ + 2H₂O
в) Al(OH)₃ + HCl → Al(OH)₂Cl + H₂O

10. Чему равен моль – эквивалент исходных солей в реакциях:

- а) Fe(OH)₂Cl + 2HCl → FeCl₃ + 2H₂O
б) Fe(OH)₂Cl + KOH → Fe(OH)₃ + KCl
в) Na₂HPO₄ + NaOH → Na₃PO₄ + H₂O
г) Na₂HPO₄ + CaCl₂ → CaHPO₄ + 2NaCl
д) 2Na₂HPO₄ + 3Ca(OH)₂ → Ca₃(PO₄)₂ + 4NaOH + 2H₂O
е) K₂CO₃ + 2HNO₃ → 2KNO₃ + H₂CO₃
ж) Fe₂(SO₄)₃ + 6KOH → 2Fe(OH)₃ + 3K₂SO₄
з) 2FeSO₄ + 2KOH → (FeOH)₂SO₄ + K₂SO₄

11. На нейтрализацию 4,9 г кислоты израсходовано 4 г гидроксида натрия. Определите эквивалентную массу кислоты.

12. Вычислите эквивалентную массу основания, из 5 г которого 0,35 г вступает в реакцию нейтрализации.

13. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58% кислорода. Вычислите молярную массу эквивалента, молярную и атомную массы этого элемента.

14. На нейтрализацию 9,797 г ортофосфорной кислоты израсходовано 7,998 г гидроксида натрия. Вычислите моль – эквивалент, молярную массу

эквивалента и основность кислоты в этой реакции. На основании расчета напишите уравнение реакции.

15. 1 г двухвалентного металла вытесняет 0,921 л (н.у.) водорода. Вычислите молярную массу эквивалента металла, назовите его.

16. На сжигание 1 г металла требуется 462 мл кислорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента металла.

17. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определите эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода (н.у.).

18. Из 1 г карбоната некоторого металла можно получить 1,64 г его нитрата. Определите эквивалентную массу металла.

Контрольные задания

Задание 1.

1 – 30. А: Назовите вещество, укажите к какому классу неорганических соединений оно относится. Вычислите молярную массу эквивалента.

В: Сколько моль – эквивалентов содержится в образце.

С: Какой объем занимает газ (н.у.)?

Номер варианта	А	В	С
1	2	3	4
1,16	Fe в Fe_2O_3 , Cl_2O_7 , NaAlO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, H_2SO_4	30 г $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 15 г K_2CO_3	0,5 моль – эквивалентов H_2 , 1,5 моль – эквивалентов Cl_2
2,17	Cl в Cl_2O_5 , KOH, H_3PO_4 , K_2CO_3 , CaO	1,5 г H_3PO_4 3,7 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$	3,8 моль – эквивалентов F_2 , 1,5 моль – эквивалентов O_2
3,18	Pb в P_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , Al_2O_3	8,7 г K_2HPO_4 10 г $\text{Pb}(\text{OH})_2$	9,7 моль – эквивалентов N_2 , 3,5 моль – эквивалентов Br_2
4,19	N в N_2O_3 , H_3PO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaNO_2 , P_2O_5	10 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2,3 г $\text{Zn}(\text{OH})_2$	3,2 моль – эквивалентов Ar, 6,6 моль – эквивалентов H_2
5,20	Si в SiO , H_2SiO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, K_2HPO_4 , Na_2O	6,1 г $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 2,1 г HCl	2,1 моль – эквивалентов O_2 , 7,6 моль – эквивалентов H_2
6,21	C в CO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, P_2O_5	8,1 г $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 3,4 г HNO_3	9,3 моль – эквивалентов Ar, 6,6 моль – эквивалентов Cl_2
7,22	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MnO_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, V в V_2O_5 , V_2O_5	15 г Na_2S 67 г Na_2SO_3	6,8 моль – эквивалентов H_2 , 9,5 моль – эквивалентов F_2
8,23	CuOHNO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, KMnO_7 , Cr_2O_3 , Cr в Cr_2O_3	33 г Fe_2O_3 27 г H_2CrO_4	1,8 моль – эквивалентов O_2 , 13,5 моль – эквивалентов F_2
9,24	NaHSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, HCl, As_2O_3 , As в As_2O_3	5 г CrO_3 , 3,3 г NaBiO_3	13,7 моль – эквивалентов N_2 , 28,8 моль – эквивалентов H_2

1	2	3	4
10,25	CrCl ₃ , Sn(OH) ₂ , H ₃ AlO ₃ , CO, C в CO	1,7 г Cu(OH) ₂ 5,2 г Ca ₃ (PO ₄) ₂	4,5 моль – эквивалентов O ₂ , 11,5 моль – эквивалентов F ₂
11,26	Cr ₂ (SO ₄) ₃ , H ₂ SnO ₂ , Mg(OH) ₂ , SO ₂ , S в SO ₂	7 г As ₂ O ₃ 7,8 г NaHSO ₄	23,5 моль – эквивалентов Cl ₂ , 13,5 моль – эквивалентов H ₂
12,27	Na ₂ S, H ₂ S, S в SO ₃ , Ni(OH) ₂ , SO ₃	6,3 г Mg(OH) ₂ , 1,3 г HCl	7,8 моль – эквивалентов O ₂ , 4,7 моль – эквивалентов Cl ₂
13,28	Na ₂ SO ₃ , KOH, H ₂ CrO ₄ , CrO ₃ , Cr в CrO ₃	9 г Fe(OH) ₃ 8,3 г MnO ₂	17,8 моль – эквивалентов N ₂ , 4,7 моль – эквивалентов Ar
14,29	KI, NH ₄ OH, HNO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Fe в Fe ₂ O ₃	5,8 г CuOHNO ₃ , 4,3 г KOH	23,5 моль – эквивалентов O ₂ , 14,7 моль – эквивалентов Ar
15,30	NaBiO ₃ , Fe(OH) ₃ , Al ₂ O ₃ , Al в Al ₂ O ₃ , HNO ₃	9,8 г H ₃ PO ₄ , 15 г K ₂ CO ₃	44,5 моль – эквивалентов O ₂ , 64,7 моль – эквивалентов H ₂

Задание 2. Эквивалент вещества в химической реакции

1-30. Определите, чему равен 1 моль-экв исходных веществ, как доля от 1 моля.

Номер варианта	Уравнения реакций
1	2
1	$\text{Fe(OH)}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Fe(OH)}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeOHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3	$2\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
4	$\text{CuOHNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlPO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{HCl}$
6	$\text{Ca(HCO}_3)_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
7	$\text{Al(OH)}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + \text{KCl}$
8	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
9	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
10	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{Fe(OH)}_2\text{CH}_3\text{COO} + 3\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 + \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
12	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{KH}_2\text{PO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
14	$\text{Bi(OH)}_2\text{NO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{Bi(OH)}_3 + \text{KNO}_3$
15	$\text{Fe(OH)}_2\text{Cl} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
16	$\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
17	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaHPO}_4 + 2\text{NaCl}$
18	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
19	$2\text{FeSO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow (\text{FeOH})_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$
20	$\text{FeSO}_4 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$
21	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
22	$\text{Al(OH)Cl}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Al(OH)}_3 + 2\text{KCl}$
23	$\text{Bi(OH)(NO}_3)_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Bi(OH)}_3 + 2\text{KNO}_3$

1	2
24	$\text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb(OH)Cl} + \text{HCl}$
25	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{HCl}$
26	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
27	$\text{Fe(OH)}_2\text{NO}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe(NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
28	$\text{Al(OH)}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{K[Al(OH)}_4]$
29	$\text{Al(OH)}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al(OH)}_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
30	$\text{Al(OH)}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Al(OH)(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Задание 3. Закон эквивалентов.

1 – 30. Решите задачу.

1. На нейтрализацию 7,330 г фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 израсходовано 4,444 г NaOH. Вычислите эквивалентную массу кислоты, ее основность (n_{H^+}) и напишите уравнение реакции нейтрализации.

2. При восстановлении 6,50 г оксида образовалось 4,45 г металла. Вычислите молярные массы эквивалентов металла и его оксида.

3. При нейтрализации 9,8 г ортофосфорной кислоты израсходовано 8 г NaOH. Вычислите эквивалентную массу и основность (n_{H^+}) кислоты в этой реакции. На основании расчета напишите уравнение реакции.

4. В какой массе NaOH содержится столько же моль – эквивалентов, что и в 140 г KOH?

5. При взаимодействии 2,5 г карбоната металла с азотной кислотой образовалось 4,1 г нитрата этого же металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

6. Из 3,31 г нитрата металла получается 2,78 г его хлорида. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла.

7. Некоторый элемент образует кислородное соединение, содержащее 31,58 % кислорода. Вычислите эквивалентную и атомную массу этого элемента, если в данном оксиде он трехвалентен. Составьте формулу оксида.

8. Чему равен при н.у. эквивалентный объем кислорода? На сжигание 1,5 г двухвалентного металла требуется 0,69 л кислорода (н.у.). Вычислите массу эквивалента металла; чему равна его атомная масса?

9. Какой объем (н.у.) занимает 1 моль – эквивалент водорода? Сколько литров водорода (н.у.) выделилось при растворении в кислоте 0,45 г металла, молярная масса эквивалента которого равна 20 г/моль-экв.?

10. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла; чему равна его атомная масса?

11. Является ли эквивалент элемента постоянной величиной? Чему равны эквивалентные массы хрома в его оксидах, содержащих 68,42 % и 52,00 % хрома. Определите валентность хрома в каждом из этих оксидов и составьте их формулы.

12. Трехвалентный элемент образует оксид, содержащий 31,58 % кислорода. Вычислите эквивалентную и атомную массу этого элемента. Составьте формулу оксида.

13. При окислении 8,37 г двухвалентного металла образовалось 10,77 г оксида. Вычислите молярную массу эквивалента металла; чему равна его атомная масса?

14. При взаимодействии 1,62 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 2,015 л водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента металла; чему равна его атомная масса?

15. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла.

16. При окислении 1,674 г двухвалентного металла образовалось 2,154 г оксида. Вычислите молярную массу эквивалента металла; чему равна его атомная масса?

17. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определите эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода (н.у.).

18. Сколько моль – эквивалентов гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для нейтрализации 196 г фосфорной кислоты H_3PO_4 для получения одно-, двух- и трехзамещенного фосфата кальция?

19. По реакциям нейтрализации серной и ортофосфорной кислот одинаковым количеством щелочи образовались соответственно сульфат и дигидрофосфат. Каково отношение масс этих кислот, пошедших на нейтрализацию.

20. Оксид металла содержит 28,65% кислорода, а соединение того же металла с галогеном – 48,72 % галогена. Рассчитайте молярную массу эквивалента галогена.

21. Некоторое количество металла, эквивалентная масса которого равна 27,9 г/моль-экв, вытесняет из кислоты 700 мл водорода, измеренного при н.у. Определите массу металла.

22. 1,6 г кальция и 2,61 г цинка вытесняют из кислоты одинаковые количества водорода. Вычислите эквивалентную массу цинка, зная, что эквивалентная масса кальция равна 20 г/моль-экв.

23. Вычислите молярную массу эквивалента карбоната магния, если на растворение 8,4 г этой соли было израсходовано 33,2 мл 20% - ного раствора HCl ($\rho = 1,1$ г/мл).

24. Вычислите молярную массу эквивалента серной кислоты, если 98,08 г ее реагируют с 24,32 г магния.

25. При восстановлении 2,4 г оксида двухвалентного металла водородом получено 0,54 г воды. Вычислите молярную массу эквивалента металла и его оксида и назовите металл.

26. Сколько литров кислорода, измеренного при н.у., расходуется при сгорании 2,4 г металла, молярная масса эквивалента которого равна 12 г/моль – экв..

27. При нагревании 20,06 г металла получено 21,55 г оксида. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

28. Металл массой 16,8 г взаимодействует с 14,7 г серной кислоты. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода. (н.у.)

29. При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,40 г соли. Вычислите эквивалентные массы вещества и образовавшейся соли.

30. Эквивалентная масса металла в 2 раза больше, чем эквивалентная масса кислорода. Во сколько раз масса оксида больше массы металла?

Одним из важных вопросов в химии является учение о превращениях веществ, а именно об энергетике и скорости химических процессов, которое позволяет предсказывать возможность и направление химических и физико – химических процессов, рассчитывать тепловые эффекты, скорость получения и выход продуктов реакции, воздействовать на скорость химических процессов, а также предупреждать нежелательные реакции.

Основы химической термодинамики

Химическая термодинамика изучает превращение энергии в химических процессах, а также энергетические характеристики веществ.

Объектом изучения термодинамики является *термодинамическая система*. Состояние любой термодинамической системы может быть охарактеризовано с помощью *термодинамических параметров (ТП)*.

Различают *экстенсивные ТП* – параметры, прямо пропорциональные массе системы и числу частиц (объем V , энергия U , энтропия S , теплоемкость C), и *интенсивные ТП* – параметры, не зависящие от массы системы и числа частиц (T - температура, ρ - плотность, p - давление).

Процесс – изменение одного или нескольких параметров системы.

Если прямой и обратный процесс протекают через одни и те же промежуточные состояния, то такой процесс называется *обратимым* процессом. Если же эти процессы совершаются по разным путям, то такой процесс называется *необратимым* процессом.

Помимо термодинамических параметров рассматривают термодинамические функции:

1) *Функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S).

2) *Функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы. К ним относятся теплота Q и работа W .

Любая система состоит из частиц (атомов, молекул, ионов), находящихся в непрерывном движении. Количественной характеристикой движения является энергия частиц (термин «энергия» введен в 1864 г

Клаузиусом). Различают поступательную и вращательную энергию молекул, колебательную энергию атомов, энергию движения электронов и другие виды энергии. Совокупность всех видов энергии частиц в системе называется *внутренней энергией* системы, она является частью полной энергии системы, которая включает также кинетическую и потенциальную энергии системы в целом:

$$E = U + E_{\text{кин}} + E_{\text{потен}}$$

[U] = Дж, кал (термохимическая единица), 1 кал = 4,18 Дж.

Внутренняя энергия 1 моль идеального газа не зависит ни от объема, ни от давления, а является функцией только температуры.

Внутренняя энергия - функция состояния системы, определяется только исходным и конечным состоянием системы.

Теплота и работа – две формы обмена энергией между системой и окружающей средой или между частями одной системы. В случае теплоты передача энергии осуществляется в результате хаотического движения частиц, а при работе передача энергии осуществляется путем упорядоченного движения большого числа частиц системы под действием каких – либо сил.

Количественное соотношение между внутренней энергией ΔU , теплотой Q и работой W устанавливает первый закон термодинамики:

$$Q = \Delta U + W$$

Первый закон термодинамики является формой выражения закона сохранения энергии, который гласит, что энергия не может ни создаваться, ни исчезать, но может превращаться из одной формы в другую.

В раскрытие первого закона термодинамики сыграли большую роль работы Гесса (1840), Майера (1842), Джоуля (1847), Гельмгольца (1847).

Очень часто при протекании термодинамических процессов единственной работой является работа расширения, при этом уравнение принимает вид

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

Или

$$\delta Q = dU + p \cdot dV$$

Процессы, в которых участвует система, могут протекать в различных условиях.

Рассмотрим изохорный процесс ($V = const$): $\delta Q = dU + p \cdot dV$

Т.к. $V = const$, то $dV = 0$, следовательно $\delta Q = dU$ или $Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$.

Таким образом, теплота изохорного процесса равна приращению внутренней энергии.

При изобарном процессе ($p = const$) $\delta Q = dU + p \cdot dV$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$H = U + pV$$

$H = U + pV$ – энтальпия (от греческого «энтальпио» нагреваться) показывает, что при переходе теплоты системе при постоянном давлении она расходуется не только на увеличение внутренней энергии, но и совершение работы против внешнего давления – работы расширения.

Итак, теплота изобарного процесса равна приращению энтальпии системы во время этого процесса.

Раздел физической химии и химической термодинамики, который изучает тепловые эффекты химических реакций, а также энергетические эффекты процессов перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое или из одной кристаллической формы в другую, называется *термохимией*.

Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при необратимом протекании реакции, когда единственной работой является только работа расширения, при этом температуры исходных веществ и продуктов реакции должны быть одинаковыми.

Основы термохимии как самостоятельной науки заложил в конце 18 века *Антуан Лавуазье* определив, что тепловой эффект разложения вещества равен тепловому эффекту его образования, но с противоположным знаком.

Уравнения химических реакций, в которых указаны агрегатные состояния веществ, кристаллических форм и тепловые эффекты, называются *термохимическими*.

Если $\Delta_r H > 0$, то реакция идет с поглощением тепла, эндотермическая.

Если $\Delta_r H < 0$, то реакция идет с выделением тепла, экзотермическая.

Закон Гесса – теоретическая основа термохимии. *Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути протекания реакции, а зависит только от начального и конечного состояния системы.*

Большое практическое значение имеют расчеты тепловых эффектов химических реакций по теплотам образования и сгорания, которые можно найти в справочниках.

Стандартная теплота образования вещества (энтальпия образования) – количество теплоты, которое выделяется при образовании 1 моля вещества из простых веществ, взятых в термодинамически устойчивом состоянии при 298 К и $p = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$.

$$\Delta H_{\text{обр}} \text{ или } \Delta_f H^\circ_{298}$$

Теплота образования простых веществ (например, H_2 , Cl_2 , O_2 , S , Mg) в термодинамически устойчивом состоянии в стандартных условиях принимается равной нулю.

1 следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f H^\circ_{298 \text{ прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^\circ_{298 \text{ исх}}$$

где $\nu_{\text{исх}}$ и $\nu_{\text{пр}}$ – стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении химической реакции перед исходными веществами и продуктами реакции;

$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ исх}}$, $\Delta_f H^\circ_{298 \text{ прод}}$ – стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции.

Для реакций с органическими веществами удобно использовать теплоты сгорания веществ.

Стандартная теплота сгорания (энтальпия сгорания) вещества – то количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества до высших оксидов. Сгорание считается полным, когда С, Н, N, S, Cl, Br, входящие в соединения, превращается в CO_2 , H_2O (ж), N_2 , SO_2 , HCl , причем исходные вещества и продукты сгорания до высших оксидов находятся в стандартном состоянии.

$$\Delta H_{\text{сгор}} \text{ или } \Delta_c H^\circ_{298}$$

2 следствие из закона Гесса:

Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнении.

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_c H^\circ_{298 \text{ исх}} - \sum \nu_{\text{пр}} \Delta_c H^\circ_{298 \text{ прод}}$$

где $\nu_{\text{исх}}$ и $\nu_{\text{пр}}$ – стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении химической реакции перед исходными веществами и продуктами реакции;

$\Delta_c H^\circ_{298 \text{ исх}}$, $\Delta_c H^\circ_{298 \text{ прод}}$ – стандартные теплоты сгорания исходных веществ и продуктов реакции

Химические реакции, протекающие без поступления энергии из вне, называются самопроизвольными. Реакции, не протекающие без внешнего воздействия, называются несамопроизвольными. Определение условий, при которых будет протекать самопроизвольный процесс, и условий, при которых наступит состояние равновесия в системе, представляют большой теоретический и практический интерес. На основании первого закона термодинамики нельзя сделать каких – либо выводов о направлении процессов и состоянии равновесия. Для выяснения этих вопросов используется второй закон термодинамики.

Во второй половине 19 века благодаря работам *Больцмана, Гиббса, Смолуховского* был раскрыт статистический характер второго закона термодинамики: *любой самопроизвольный процесс протекает в направлении, при котором система переходит из менее вероятного состояния в более вероятное.* Клаузиус ввел понятие *энтропии*, она характеризует меру беспорядка в системе и связана с термодинамической вероятностью системы.

$$S = k \ln W \text{ - уравнение Больцмана,}$$

где k – постоянная Больцмана,

W – термодинамическая вероятность системы, определяется числом микросостояний системы.

Энтропия – функция состояния системы, т.е. ее изменение зависит лишь от начального и конечного состояния системы, но не от пути процесса.

Энтропия относится к экстенсивным параметрам системы, т.е. значение зависит от количества вещества в системе.

Чтобы можно было сопоставлять энтропии веществ и определять изменение энтропии в различных процессах, значение энтропии принято относить к стандартным условиям ($p = 101,33$ кПа (1 атм) , $T = 298$ К), при этом газы считают идеальными, а для растворенных веществ предполагают, что концентрация равна 1 моль /кг воды и раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора. (S°_{298})

Для одного и того же вещества с изменением агрегатного состояния соблюдается соотношение S (тв) $<$ S (ж) $<$ S (г), т.е. энтропия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое и из жидкого в газообразное. Усложнение молекулы также приводит к возрастанию энтропии.

В отличие от других термодинамических функций, можно определить не только изменение энтропии, но и ее абсолютное значение. Это вытекает из постулата М. Планка (1911) – третьего закона термодинамики: при абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Изменение энтропии в химической реакции в стандартных условиях можно вычислить, исходя из справочных данных S°_{298} компонентов реакционной системы

$$\Delta_r S^{\circ} = \sum \nu_{\text{пр}} S^{\circ}_{298 \text{ прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} S^{\circ}_{298 \text{ исх}},$$

где $\sum \nu_{\text{пр}} S^{\circ}_{298 \text{ прод}}$ и $\sum \nu_{\text{исх}} S^{\circ}_{298 \text{ исх}}$ - суммы абсолютных энтропий в стандартных условиях продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (S°_{298} компонентов приведены в справочной литературе).

В химических процессах проявляются две тенденции: 1) стремление к образованию прочных связей между частицами, сопровождающееся понижением энергии системы; 2) стремление к разъединению частиц, к беспорядку. Первая из них в изобарно – изотермических условиях характеризуется энтальпийным фактором и количественно выражается через ΔH (кДж/моль). Вторая – характеризуется энтропийным фактором и количественно выражается произведением абсолютной температуры на энтропию процесса, т.е. $T\Delta S$ (кДж/моль). Энтальпийный и энтропийный факторы не могут быть критериями самопроизвольного течения химических реакций. Для изобарно – изотермических процессов их объединяет функция – энергия Гиббса процесса ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

или

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S.$$

Из этого уравнения видно, что энтальпия включает в себя ΔG , оно равно максимальной работе W_p^{max} , которую может совершить система при равновесном проведении процесса в изобарно – изотермических условиях,

т.е. энергия Гиббса – свободная энергия. $T\Delta S$ – связанная энергия, часть энергетического эффекта. Её невозможно превратить в работу, она рассеивается в окружающую среду в виде теплоты.

Химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса уменьшается, т.е. $\Delta G < 0$.

Химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса возрастает, т.е. $\Delta G > 0$.

Если $\Delta G = 0$, то химическая реакция обратима, т.е. может протекать как в прямом, так и обратном направлениях.

В стандартных условиях $\Delta_r G^\circ$ можно рассчитать двумя способами:

- 1) по справочным данным $\Delta_f H^\circ_{298}$ или $\Delta_c H^\circ_{298}$ компонентов определяют величину $\Delta_r H^\circ$, а по данным S°_{298} компонентов вычисляют значение $\Delta_r S^\circ$; затем по формуле $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$
- 2) по справочным данным *свободных энергий образования* $\Delta_f G^\circ_{298}$ - изменение энергии системы при образовании 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях - вычисляют по формуле:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f G^\circ_{298 \text{ прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f G^\circ_{298 \text{ исх.}}$$

Основы химической кинетики

С помощью химической термодинамики можно определить направление любой химической реакции при заданных условиях, однако она ничего не может сказать о том, осуществима ли данная реакция и за какое время она закончится. Понятие время в химию вводит химическая кинетика.

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций, их механизмы и закономерности протекания.

Скорость химической реакции в газовой фазе или растворе определяется изменением числа молекул (или числа молей n) вещества в единицу времени в единице объема:

$$v = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt},$$

где «+» - скорость определяется по продукту реакции или скорость накопления продукта;

«-» - скорость определяется по исходному веществу или скорость расходования вещества;

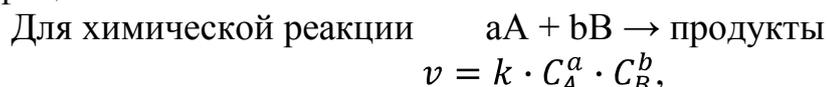
Если реакция протекает при постоянном объеме, то скорость выражают через молярную концентрацию $C = \frac{n}{V}$

$$v = \pm \frac{dC}{dt}$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость реакции можно определять также через парциальные давления веществ. Скорость реакции выражают в различных единицах: моль/л·с, Па/с.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора. Зависимость скорости реакции от концентрации описывается *основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс* (Гульдберг, Вааге, 1864 – 1867):

для элементарных или простых реакций скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.



Где k – константа скорости химической реакции; C_A и C_B – молярные концентрации реагирующих веществ,

a и b – стехиометрические коэффициенты.

a – порядок реакции по веществу А;

b – порядок реакции по веществу В.

$n = a + b$ – общий порядок реакции.

При $C_A = C_B = 1$ моль/л, $v = k$. Следовательно, *константа скорости реакции* – это *удельная скорость* (т.е. она равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равной единице).

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, т.к. при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение.

Правило Вант – Гоффа (1884). При увеличении температуры на 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза.

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где $\gamma = 2 \div 4$ – температурный коэффициент скорости – коэффициент Вант – Гоффа;

v_{T_1} и v_{T_2} – скорость реакции при температуре T_1 и T_2 .

По закону действующих масс скорость реакции и константа скорости пропорциональны друг другу, поэтому правило Вант – Гоффа можно записать так:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где k_{T_1} и k_{T_2} – константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 .

Правило Вант – Гоффа приближенно описывает экспериментальные данные и применимо только в очень ограниченном интервале температур.

Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая и служит реакционным пространством. Поэтому первой особенностью

кинетики этих реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции

$$v = k \cdot c \cdot S,$$

где c – концентрация реагента (газообразного или жидкого).

Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация.

Например, для реакции $\text{CaO (т)} + \text{CO}_2 \text{ (г)} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 \text{ (т)}$ по закону действующих масс $v = k \cdot p_{\text{CO}_2}$.

Химическое равновесие

Для многих химических реакций при определенных внешних условиях наступает такое состояние, когда соотношение между концентрациями продуктов реакции и исходных веществ становится постоянным. Подобное состояние соответствует состоянию устойчивого *химического равновесия*, а концентрации реагентов называются *равновесными*.

При достижении химически равновесного состояния число молекул веществ перестает меняться и остается постоянным во времени. Для химического равновесия характерны следующие признаки:

- 1) равенство скоростей прямой и обратной реакций;
- 2) постоянство концентраций (парциальных давлений) компонентов при постоянстве внешних условий;
- 3) подвижность, то есть способность самопроизвольно восстанавливаться при небольших смещениях;
- 4) при $p, T = \text{const}$ величина G достигает минимального значения ($dG=0$ или $\Delta G=0$);
- 5) равновесие достигается как прямым, так и обратным течением реакции.

Состояние химического равновесия характеризуется *константой химического равновесия*. Для химической реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$, протекающей в жидкой фазе

$$K_c = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b},$$

где K_c – константа химического равновесия, выраженная через концентрации компонентов;

$C_A^a, C_B^b, C_D^d, C_E^e$ – концентрации компонентов, определенные в состоянии равновесия.

Если указанная реакция является газофазной, то вместо концентрации компонентов используют их равновесные парциальные давления:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Если все реагенты газообразные и их поведение подчиняется законам идеальных газов, то связь между K_p и K_c можно выразить уравнением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu},$$

где $\Delta\nu$ - изменение числа молей газов в результате реакции:

$$\Delta\nu = (d + e) - (a + b).$$

Если изменить концентрацию хотя бы одного из компонентов равновесной системы, то концентрации всех остальных компонентов (реагентов и продуктов) будут изменяться до тех пор, пока не будут выполнены все приведенные выше 5 условий. То же самое происходит, если изменить температуру. Подобные изменения свидетельствуют о подвижном характере химического равновесия. При этом говорят о *смещении равновесия* в сторону образования либо исходных веществ (влево), либо продуктов реакции (вправо).

Направление смещения равновесия в качественной форме определяется *принципом Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет влияние этого воздействия.

О влиянии изменения концентрации можно судит из *уравнения изотермы химической реакции*. Для приведенной выше реакции оно имеет следующий вид:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{C_{D,n}^d \cdot C_{E,n}^e}{C_{A,n}^a \cdot C_{B,n}^b} - \ln K_c \right),$$

где $C_{A,n}$, $C_{B,n}$, $C_{D,n}$, $C_{E,n}$ – неравновесные концентрации компонентов, моль/л;

ΔG – разница между свободными энергиями данного состояния и равновесного состояния системы;

T – температура системы, К;

R – универсальная газовая постоянная;

K_c – константа равновесия при данной температуре T ;

$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c$ – стандартная энергия Гиббса химической реакции.

Если система находится в состоянии равновесия, то в уравнении изотермы химической реакции первый член внутри скобки становится равным $\ln K_c$ и $\Delta G = 0$. Последний параметр является термодинамическим условием состояния равновесия.

После введения в равновесную систему исходных реагентов концентрация их возрастает и $\Delta G < 0$, то есть смещение равновесия происходит в направлении протекания прямой реакции (слева направо). Такой же результат дает удаление из равновесной системы продуктов реакции. Последним методом смещения равновесия нередко пользуются в технологических процессах для увеличения выхода продуктов равновесных процессов.

Температура также влияет на направление смещения химического равновесия (изобара химической реакции):

$$\Delta H = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)},$$

где ΔH – тепловой эффект прямой реакции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

K_1 и K_2 – константы равновесия данной реакционной системы при температурах T_1 и T_2 .

Действительно, если прямая реакция является экзотермической ($\Delta H < 0$), то повышение температуры от T_1 до T_2 предполагает образование соотношения $\frac{K_2}{K_1} < 0$. Это свидетельствует о том, что в новом равновесном состоянии концентрация продуктов становится меньше, а исходных больше. Следовательно, повышение температуры приводит к смещению равновесия в сторону обратной эндотермической реакции (справа налево).

Температура, при которой наступает химическое равновесие, равна:

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ}$$

Основной особенностью константы гетерогенного равновесия является то, что в уравнение константы гетерогенного равновесия не входят никакие члены, относящиеся к твердым веществам, участвующим в прямой и обратной реакциях. Так как прямая и обратная реакции протекают на одной же поверхности раздела фаз, то площадь поверхности раздела фаз также не входит в уравнение константы химического равновесия.

Перед решением задач необходимо усвоить следующие понятия:

1. термодинамическая система и их классификация;
2. термодинамические параметры и термодинамические функции, классификация;
3. термодинамические процессы;
4. первый закон термодинамики, применение его к различным процессам;
5. стандартная теплота сгорания и образования вещества;
6. термохимия, тепловой эффект химической реакции, закон Гесса и следствия из него. Экзотермические и эндотермические процессы.
7. второй закон термодинамики. Энтропия. Статистический характер энтропии;
8. расчет энтропии при протекании различных процессов в стандартных условиях;
9. термодинамические функции и направление процессов;
10. скорость химической реакции, механизм реакции, лимитирующая стадия, молекулярность реакции, кинетическая кривая;
11. закон действующих масс, константа скорости реакции, температурный коэффициент, энергия активации, предэкспоненциальный множитель;

12. зависимость константы скорости от температуры: правило Вант – Гоффа, уравнение Аррениуса;
13. каталитические реакции, катализатор, ингибитор, инициатор.
14. энергетические диаграммы эндотермической и экзотермической реакций, каталитической реакции;
15. химическое равновесие и константа равновесия;
16. изотерма и изобара химической реакции;
17. принцип Ле-Шателье.

Обратить внимание на то, что:

1. при расчете стандартной энергии Гиббса единицы измерения ΔH и $T\Delta S$ должны совпадать;
2. при расчете константы равновесия, используя уравнение единицы измерения ΔG и RT должны совпадать;
3. направление самопроизвольного протекания процесса можно определить, исходя из:
 - a. знака изменения стандартной энергии Гиббса процесса;
 - b. анализа энтропийного и энтальпийного факторов;
 - c. значение величины константы K ;
 - d. уравнения изотермы Вант – Гоффа.
4. скорость и константа скорости реакции всегда положительны;
5. размерность предэкспоненциального множителя такая же, как у константы скорости реакции;
6. единицы измерения энергии активации и произведения RT в уравнении Аррениуса должны совпадать;
7. приращение температур $\Delta t = t_2 - t_1$ в правиле Вант – Гоффа может быть выражено как в $^{\circ}\text{C}$, так и в K .

Примеры решения задач

Пример 1. Зная $\Delta_r H^{\circ}_{298}$, $\Delta_r S^{\circ}_{298}$, $\Delta_r G^{\circ}_{298}$, рассчитайте константу равновесия для химической реакции $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ при стандартных условиях. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при стандартных условиях? Определите температуру, при которой наступит химическое равновесие. Запишите выражение для константы равновесия. Как температура влияет на смещение химического равновесия? Для решения задачи используйте данные, приведенные в таблице П1.

Решение. Для нахождения константы равновесия можно воспользоваться формулой $K = e^{-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}}$, для этого необходимо рассчитать стандартную энергию Гиббса.

Энергию Гиббса можно вычислить двумя способами.

Согласно следствию из закона Гесса, стандартная энергия Гиббса химической реакции равна сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f G^\circ_{298 \text{ прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f G^\circ_{298 \text{ исх}}$$

Также, зная стандартные энтальпию $\Delta_r H^\circ$ и энтропию химической реакции $\Delta_r S^\circ$, стандартную энергию Гиббса химической реакции можно найти по формуле

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Опираясь на следствие из закона Гесса, можно рассчитать стандартную энтальпию $\Delta_r H^\circ$ и энтропию химической реакции $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r H^\circ = \sum \nu_{\text{пр}} \Delta_f H^\circ_{298 \text{ прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} \Delta_f H^\circ_{298 \text{ исх}},$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_{\text{пр}} S^\circ_{298 \text{ прод}} - \sum \nu_{\text{исх}} S^\circ_{298 \text{ исх}},$$

где $\nu_{\text{исх}}$ и $\nu_{\text{пр}}$ – стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении химической реакции перед исходными веществами и продуктами реакции;

$\Delta_f H^\circ_{298 \text{ исх}}$, $\Delta_f H^\circ_{298 \text{ прод}}$ – стандартные теплоты образования исходных веществ и продуктов реакции;

$S^\circ_{298 \text{ прод}}$ и $S^\circ_{298 \text{ исх}}$ – абсолютные энтропии в стандартных условиях продуктов реакции и исходных веществ.

Для нахождения стандартных величин $\Delta_f H^\circ_{298}$, S°_{298} , $\Delta_f G^\circ_{298}$ воспользуемся таблицей приложения П1.

вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль · К	$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль
N ₂ O ₄ (г)	9,66	304,3	98,28
NO ₂ (г)	33,5	240,45	51,8

1 способ.

Стандартная энергия Гиббса данной химической реакции рассчитывается по уравнению: $\Delta_r G^\circ_{298} = 2 \cdot \Delta_f G^\circ_{298}(\text{NO}_2) - \Delta_f G^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 51,8 - 98,28 = 5,32$ кДж.

2 способ.

Найдем стандартную энтальпию химической реакции:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2 \cdot \Delta_f H^\circ_{298}(\text{NO}_2) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 33,5 - 9,66 = 57,34 \text{ кДж.}$$

Стандартная энтропия химической реакции равна:

$$\Delta_r S^\circ_{298} = 2 \cdot S^\circ_{298}(\text{NO}_2) - S^\circ_{298}(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \cdot 240,45 - 304,3 = 176,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

$$\begin{aligned} \text{Стандартная энергия Гиббса равна } \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = \\ &= 57,34 - 298 \cdot 176,6 \cdot 10^{-3} = 4,71 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Рассчитаем константу равновесия при 298К:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{4,71}{8,31 \cdot 298 \cdot 10^{-3}}} = e^{-1,9} = 0,15$$

Так как при 298 К $\Delta_r G^\circ > 0$ и $10^{-5} < K = 0,15 < 10^5$, то во – первых, данная реакция относится к обратимым реакциям, во – вторых, в стандартных условиях её протекание в прямом направлении не возможно.

В состоянии равновесия $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 0$, тогда температура, при которой наступит химическое равновесие, равна

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{57,34}{176,6 \cdot 10^{-3}} = 324,6 \text{ К}.$$

Используя закон действующих масс, запишем выражение для скорости прямой и обратной реакции: $v_{np} = k_{np} \cdot [N_2 O_4]$ и $v_{обр} = k_{обр} \cdot [NO_2]^2$. В состоянии равновесия $v_{np} = v_{обр}$, поэтому $k_{np} \cdot [N_2 O_4] = k_{обр} \cdot [NO_2]^2$. Из полученного выражения следует $K = \frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2 O_4]}$.

Для определения влияния температуры на смещение химического равновесия необходимо воспользоваться принципом Ле – Шателье, которое гласит, что если на систему, находящуюся в равновесии оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону уменьшения этого воздействия. В связи с этим увеличение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической реакции, т.е. реакции идущей с поглощением теплоты. Так как тепловой эффект химической реакции $\Delta_r H^\circ_{298} = 57,34 \text{ кДж} > 0$, то реакция – эндотермическая, следовательно, повышение температуры смещает химическое равновесие в сторону образования продуктов реакции.

Ответ: $\Delta_r H^\circ_{298} = 57,34 \text{ кДж}$, $\Delta_r S^\circ_{298} = 176,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $\Delta_r G^\circ = 4,71 \text{ кДж}$, $K = 0,15$, реакция не возможна, $T = 324,6 \text{ К}$, $K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2 O_4]}$, в сторону продуктов реакции.

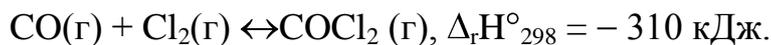
Пример 2. В системе $A(g) + 2B(g) \leftrightarrow C(g)$ равновесные концентрации равны: $[A] = 0,12 \text{ моль/л}$, $[B] = 0,24 \text{ моль/л}$, $[C] = 0,43 \text{ моль/л}$. Найдите константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В.

Решение. Для данной химической реакции константа равновесия равна $K = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{0,43}{0,12 \cdot 0,24^2} = 62,2$. Из уравнения химической реакции видно $\frac{n_A}{n_C} = \frac{1}{1}$ и $\frac{n_B}{n_C} = \frac{2}{1}$, т.е. из 1 моля вещества А образуется 1 моль вещества С и из 2 молей вещества В образуется 1 моль вещества С. По условию задачи в каждом литре образовалось 0,43 моль вещества С, при этом израсходовалось 0,43 моль вещества А и $2 \cdot 0,43 = 0,86$ моль вещества В. Таким образом, исходные концентрации веществ А и В равны:

$$[A]_0 = 0,12 + 0,43 = 0,55 \text{ моль/л}, [B]_0 = 0,24 + 0,86 = 1,1 \text{ моль/л},$$

Ответ: $K = 62,2$, $[A]_0 = 0,55 \text{ моль/л}$, $[B]_0 = 1,1 \text{ моль/л}$.

Пример 3. В каком направлении будет смещаться равновесие химической реакции: а) с повышением температуры; б) с повышением давления; в) с увеличением объема:



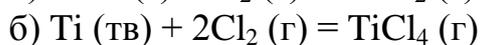
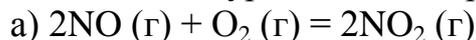
Решение. а) По принципу Ле – Шателье увеличение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической реакции, т.е. реакции, идущей с поглощением теплоты. По условию при прохождении прямой реакции выделяется 310 кДж, поэтому равновесие смещается в сторону исходных веществ.

б) В соответствии с принципом Ле – Шателье увеличение общего давления в системе вызывает смещение равновесия в сторону уменьшения числа молей газообразных веществ, т.е. в сторону уменьшения давления. Для рассматриваемой реакции увеличение давления должно смещать равновесие в сторону продуктов реакции, т.к. слева 2 моль газа, а справа – 1 моль.

в) С увеличением объёма концентрации всех реагирующих веществ уменьшаются, при этом $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$, поэтому равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Ответ: а) влево; б) вправо; в) влево.

Пример 4. Написать кинетическое уравнение для реакций:



Решение. Реакция а – гомогенная, кинетическое уравнение этой реакции $v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}^2$. Реакция б – гетерогенная, поэтому $v = k \cdot C_{\text{Cl}_2}^2$.

Пример 5. Во сколько раз изменится скорость некоторой реакции при повышении температуры от 0 до 30°C, если при 0°C $v_0 = 1$ моль/л·с, а $\gamma = 2$?

Решение. Найдем скорость химической реакции при $t = 30^\circ\text{C}$.

$$v_{30} = v_0 \cdot \gamma^{\frac{30-0}{10}} = 1 \cdot 2^{\frac{30-0}{10}} = 8 \text{ моль/л·с}$$

Отношение $\frac{v_0}{v_{30}} = \frac{1}{8}$ или $v_{30} = 8 \cdot v_0$, т.е. при повышении температуры на 30°C скорость реакции возросла в 8 раз.

Упражнения и задачи

1. Для обратимой газофазной реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$ рассчитайте:

1) тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях, к какому типу (экзо- или эндотермическому) относится эта реакция? Как повлияет на равновесие: а) понижение температуры? б) повышение давления?

- 2) изменение энтропии при протекании химической реакции в стандартных условиях;
- 3) изменение свободной энергии Гиббса при 298 К;
- 4) константу равновесия при 298 К;
- 5) определите направление протекания этого процесса;
- 6) определите температуру, при которой наступит химическое равновесие;
- 7) используя закон действующих масс, запишите выражение константы равновесия, предложите способы увеличения концентрации продуктов реакции в равновесной смеси;
- 8) вычислите константу равновесия, если равновесные концентрации равны $[CO] = 2$ моль/л, $[O_2] = 1$ моль/л, $[CO_2] = 3$ моль/л;
- 9) как изменится скорость прямой реакции, если давление в системе увеличить в 5 раз?
- 10) во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с $50^\circ C$ до $90^\circ C$, если температурный коэффициент равен 3?

вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}, \text{кДж/моль}$	$S^\circ_{298}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
CO(г)	-110,5	197,54
O ₂ (г)	0	205,04
CO ₂ (г)	-393,51	213,68

2. Во сколько раз увеличится скорость реакции

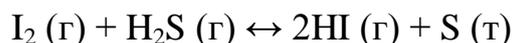
$$4\text{HCl} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2\text{Cl}_2 (\text{г})$$
 если увеличить концентрацию HCl в 6 раз?
3. Во сколько раз уменьшится скорость реакции

$$2\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2 (\text{г})$$
 если уменьшить концентрацию CH₄ в 2 раза?
4. Во сколько раз увеличится скорость реакции

$$\text{S} (\text{т}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightarrow \text{SO}_2 (\text{г})$$
 если увеличить концентрацию O₂ в 10 раз?
5. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если изменить температуру с $240^\circ C$ до $200^\circ C$, $\gamma = 3$?
6. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если изменить температуру с $300^\circ C$ до $500^\circ C$, $\gamma = 2$?
7. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если изменить температуру с $100^\circ C$ до $-200^\circ C$, $\gamma = 3$?
8. Вычислить величину константы равновесия для реакции

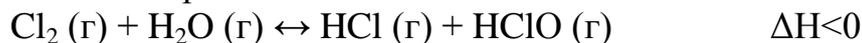
$$2\text{H}_2\text{S} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{S} (\text{т}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г})$$
 если равновесные концентрации равны $[\text{H}_2\text{S}] = 1$; $[\text{O}_2] = 2$; $[\text{S}] = 0,1$; $[\text{H}_2\text{O}] = 5$.
9. Вычислить величину константы равновесия для реакции

$$2\text{CO} (\text{г}) + \text{S} (\text{т}) \leftrightarrow \text{SO}_2 (\text{г}) + 2\text{C} (\text{т})$$
 если равновесные концентрации равны $[\text{CO}] = 2$; $[\text{S}] = 0,01$; $[\text{SO}_2] = 1$; $[\text{C}] = 3$.
10. Вычислить величину константы равновесия для реакции



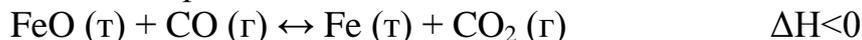
если равновесные концентрации равны $[I_2] = 2$; $[H_2S] = 1$; $[HI] = 5$; $[S] = 0,5$.

11. Как повлияет на равновесие в системе:



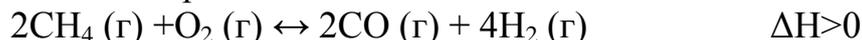
а) увеличение давления; б) понижение температуры?

12. Как повлияет на равновесие в системе:



а) уменьшение давления; б) повышение температуры?

13. Как повлияет на равновесие в системе:



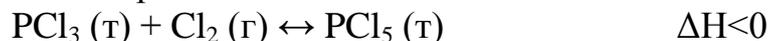
а) уменьшение давления; б) повышение температуры?

14. Как повлияет на равновесие в системе:



а) увеличение давления; б) понижение температуры?

15. Как повлияет на равновесие в системе:



а) увеличение давления; б) понижение температуры?

Контрольные задания

Задача 1. Термодинамические расчеты

Задача 1.1

1 - 30. Вычислите $\Delta_r H^\circ_{298}$, $\Delta_r S^\circ_{298}$, $\Delta_r G^\circ_{298}$. Определите температуру, при которой наступит химическое равновесие. Рассчитайте константу равновесия при стандартных условиях. Запишите выражение для константы равновесия. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении при стандартных условиях? Как температура влияет на смещение химического равновесия? Для газофазных реакций рассчитайте K_c и K_p . Для решения задачи используйте данные, приведенные в таблице П1.

№ задания	Уравнение реакции
1	2
1	$2CO (\text{г}) + 2H_2 (\text{г}) \leftrightarrow CH_4 (\text{г}) + CO_2 (\text{г})$
2	$CH_4 (\text{г}) + 2O_2 (\text{г}) \leftrightarrow CO_2 (\text{г}) + 2H_2O (\text{г})$
3	$COCl_2 (\text{г}) \leftrightarrow CO (\text{г}) + Cl_2 (\text{г})$
4	$CO (\text{г}) + H_2O (\text{г}) \leftrightarrow CO_2 (\text{г}) + H_2 (\text{г})$
5	$2H_2S (\text{г}) + 3O_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2H_2O (\text{ж}) + 2SO_2 (\text{г})$
6	$2CH_3OH (\text{г}) + 3O_2 (\text{г}) \leftrightarrow 4H_2O (\text{ж}) + 2CO_2 (\text{г})$
7	$4HCl (\text{г}) + O_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2Cl_2 (\text{г}) + 2H_2O (\text{г})$
8	$CaCO_3 (\text{т}) + 2HCl (\text{р-р}) \leftrightarrow CaCl_2 (\text{р-р}) + CO_2 (\text{г}) + H_2O (\text{ж})$
9	$FeO (\text{т}) + H_2 (\text{г}) \leftrightarrow Fe (\text{т}) + H_2O (\text{г})$
10	$3Fe_2O_3 (\text{т}) + H_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2Fe_3O_4 (\text{т}) + H_2O (\text{г})$

1	2
11	$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{т}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{Fe} (\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{г})$
12	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{т}) + 4\text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 3\text{Fe} (\text{т}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{г})$
13	$\text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{т}) + \text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 3\text{FeO}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$
14	$\text{CO} (\text{г}) + 2\text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$
15	$\text{CO} (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_4 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$
16	$2\text{NH}_3 (\text{г}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{H}_4 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г})$
17	$\text{MgO} (\text{т}) + \text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow \text{Mg} (\text{т}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
18	$\text{C} (\text{т}) + 2\text{N}_2\text{O} (\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2 (\text{г}) + 2 \text{N}_2 (\text{г})$
19	$4\text{NH}_3 (\text{г}) + 3\text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{N}_2 (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
20	$\text{SO}_2 (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_3 (\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$
21	$4\text{NH}_3 (\text{г}) + 5\text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 4\text{NO} (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{г})$
22	$2\text{Cl}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{Cl}_2\text{O} (\text{г})$
23	$2\text{ZnS} (\text{т}) + 3\text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{ZnO} (\text{т}) + 2 \text{SO}_2 (\text{г})$
24	$\text{CaO} (\text{т}) + 3\text{C} (\text{графит}) \leftrightarrow \text{CaC}_2 (\text{т}) + \text{CO} (\text{г})$
25	$\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} (\text{г}) + \text{HCl} (\text{г})$
26	$\text{H}_2\text{S} (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HCl} (\text{г}) + \text{S} (\text{т})$
27	$\text{H}_2\text{S} (\text{г}) + \text{I}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HI} (\text{г}) + \text{S} (\text{т})$
28	$\text{PCl}_5 (\text{г}) \leftrightarrow \text{PCl}_3 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г})$
29	$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{т}) + 3\text{SO}_3 (\text{г}) \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{т})$
30	$2\text{H}_2\text{S} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 2\text{S} (\text{т})$

Задача 1.2

1 – 30. Вычислите, сколько тепла выделится при сгорании 100 литров (н.у.) углеводорода. Реакции сгорания и тепловые эффекты приведены ниже

№ задания	Уравнение реакции
1,2	$\text{C}_2\text{H}_6 (\text{г}) + 3,5\text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{CO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 1559,88 \text{ кДж}$
3,4	$\text{C}_2\text{H}_2 (\text{г}) + 2,5\text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{CO}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 1299,63 \text{ кДж}$
5,6	$\text{C}_2\text{H}_4 (\text{г}) + 3\text{O}_2 (\text{г}) = 2\text{CO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 1410,97 \text{ кДж}$
7,8	$\text{C}_3\text{H}_8 (\text{г}) + 5\text{O}_2 (\text{г}) = 3\text{CO}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2219,99 \text{ кДж}$
9,10	$\text{C}_3\text{H}_6 (\text{г}) + 4,5\text{O}_2 (\text{г}) = 3\text{CO}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2017,64 \text{ кДж}$
11,12	$\text{C}_4\text{H}_{10} (\text{г}) + 6,5\text{O}_2 (\text{г}) = 4\text{CO}_2 (\text{г}) + 5\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 3127,94 \text{ кДж}$
13,14	$\text{C}_4\text{H}_8 (\text{г}) + 6\text{O}_2 (\text{г}) = 4\text{CO}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2718,51 \text{ кДж}$
15,16	$\text{C}_4\text{H}_6 (\text{г}) + 5,5\text{O}_2 (\text{г}) = 4\text{CO}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2543,46 \text{ кДж}$
17,18	$\text{C}_5\text{H}_{12} (\text{г}) + 8\text{O}_2 (\text{г}) = 5\text{CO}_2 (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 3536,19 \text{ кДж}$
19,20	$\text{C}_5\text{H}_{10} (\text{г}) + 7,5\text{O}_2 (\text{г}) = 5\text{CO}_2 (\text{г}) + 5\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 3319,51 \text{ кДж}$
21,22	$\text{C}_3\text{H}_4 (\text{г}) + 4\text{O}_2 (\text{г}) = 3\text{CO}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 1944,31 \text{ кДж}$
23,24	$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}) + 7,5\text{O}_2 (\text{г}) = 6\text{CO}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2120,98 \text{ кДж}$
25,26	$\text{C}_6\text{H}_{12} (\text{г}) + 9\text{O}_2 (\text{г}) = 6\text{CO}_2 (\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2772,47 \text{ кДж}$
27,28	$\text{C}_6\text{H}_{14} (\text{г}) + 9,5\text{O}_2 (\text{г}) = 6\text{CO}_2 (\text{г}) + 7\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 3414,22 \text{ кДж}$
29,30	$\text{C}_6\text{H}_8 (\text{г}) + 8\text{O}_2 (\text{г}) = 6\text{CO}_2 (\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2331 \text{ кДж}$

Задача 2. Закон действующих масс

1 – 30. Напишите выражения зависимости скоростей прямой и обратной реакций от концентраций реагирующих веществ. Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если увеличить давление в системе в 2 раза?

№ задания	Уравнение реакции	№ задания	Уравнение реакции
1	$C_4H_{10}(г) \leftrightarrow C_4H_8(г) + H_2(г)$	16	$H_2(г) + S(ж) \leftrightarrow H_2S(г)$
2	$CaO(т) + CO_2(г) \leftrightarrow CaCO_3(т)$	17	$Si(т) + 2H_2O(г) \leftrightarrow SiO_2(т) + 2H_2O(г)$
3	$CO(г) + 2H_2O(г) \leftrightarrow CO_2(г) + H_2(г)$	18	$2NO(г) + H_2(г) \leftrightarrow N_2O(г) + H_2O(г)$
4	$PCl_5(г) \leftrightarrow PCl_3(г) + Cl_2(г)$	19	$2H_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2H_2O(г)$
5	$2SO_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2SO_3(г)$	20	$Cu_2O(т) + 2HCl(г) \leftrightarrow 2CuCl(г) + H_2O(г)$
6	$C_2H_2(г) + H_2(г) \leftrightarrow C_2H_4(г)$	21	$C(т) + CO_2(г) \leftrightarrow 2CO(г)$
7	$2NO_2(г) \leftrightarrow N_2O_4(г)$	22	$COCl_2(г) \leftrightarrow CO(г) + Cl_2(г)$
8	$2CO(т) + O_2(г) \leftrightarrow 2CO_2(г)$	23	$S(т) + 2CO_2(г) \leftrightarrow SO_2(г) + 2CO(г)$
9	$SO_2(г) + Cl_2(г) \leftrightarrow SO_2Cl_2(г)$	24	$Fe_2O_3(т) + 3CO(г) \leftrightarrow 2Fe(т) + 3CO_2(г)$
10	$4HCl(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2Cl_2(г) + 2H_2O(г)$	25	$Cu_2S(т) + 2O_2(г) \leftrightarrow 2CuO + SO_2(г)$
11	$C(г) + H_2O(г) \leftrightarrow CO(г) + H_2(г)$	26	$2NO(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2NO_2(г)$
12	$Fe(т) + H_2S(г) \leftrightarrow H_2(г) + FeS(т)$	27	$2N_2(г) + 6H_2O(г) \leftrightarrow 4NH_3(г) + 3O_2(г)$
13	$N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г)$	28	$2CO(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow CH_4(г) + CO_2(г)$
14	$Fe_3O_4(т) + H_2(г) \leftrightarrow 3FeO(т) + H_2O(г)$	29	$H_2(г) + Br_2(г) \leftrightarrow 2HBr(г)$
15	$FeO(т) + CO(г) \leftrightarrow Fe(т) + CO_2(г)$	30	$2H_2(г) + CO(г) \leftrightarrow CH_3OH(г)$

Задача 3. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант – Гоффа

1 - 30. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от t_1 до t_2 , если температурный коэффициент равен γ .

№ задания	$t_1, ^\circ C$	$t_2, ^\circ C$	γ	№ задания	$t_1, ^\circ C$	$t_2, ^\circ C$	γ
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	50	3	16	40	60	3
2	40	80	2	17	30	60	2
3	70	100	3	18	20	50	2
4	30	70	2	19	40	60	3
5	80	130	2	20	0	20	2
6	20	70	2	21	10	20	2
7	20	80	2	22	30	70	3

1	2	3	4	5	6	7	8
8	20	40	2	23	30	60	2
9	0	10	3	24	30	50	3
10	10	40	2	25	40	80	2
11	10	60	2	26	75	55	4
12	60	20	2	27	85	115	3
13	15	45	3	28	113	73	2
14	45	15	2	29	127	87	2
15	35	75	4	30	30	50	2

Задача 4. Химическое равновесие. Принцип Ле – Шателье

1 – 30. В системе происходит обратимая реакция. Напишите выражение для константы равновесия. Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрации исходных веществ, чтобы сместить равновесие в сторону продуктов прямой реакции?

№ задания	Уравнение реакции	№ задания	Уравнение реакции
1	2	3	4
1	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{ж}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{г})$ $\Delta H = -20,9 \text{ кДж}$	16	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ $\Delta H > 0$
2	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2(\text{г})$ $\Delta H < 0$	17	$3\text{C}(\text{т}) + \text{CaO}(\text{т}) \leftrightarrow \text{CaC}_2(\text{т}) + \text{CO}(\text{г})$ $\Delta H > 0$
3	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HCl}(\text{г})$ $\Delta H = 184 \text{ кДж}$	18	$\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{т})$ $\Delta H > 0$
4	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г})$ $\Delta H > 0$	19	$2\text{HI}(\text{г}) \leftrightarrow \text{I}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ $\Delta H < 0$
5	$\text{MgO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{MgCO}_3(\text{т})$ $\Delta H < 0$	20	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г})$ $\Delta H = -92,4 \text{ кДж}$
6	$\text{FeO}(\text{т}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta H > 0$	21	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2(\text{г}) + \text{C}_4\text{H}_8(\text{г})$ $\Delta H > 0$
7	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{т}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г})$ $\Delta H = 173 \text{ кДж}$	22	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{г})$ $\Delta H > 0$
8	$2\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{N}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta H > 0$	23	$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HBr}(\text{г})$ $\Delta H < 0$
9	$2\text{C}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г})$ $\Delta H < 0$	24	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})$ $\Delta H < 0$
10	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta H > 0$	25	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ $\Delta H > 0$
11	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ $\Delta H = -116,4 \text{ кДж}$	26	$\text{CS}_2(\text{ж}) + 3\text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$, $\Delta H < 0$
12	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{SO}_3(\text{ж})$ $\Delta H = -384,2 \text{ кДж}$	27	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ $\Delta H < 0$
13	$\text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CaCO}_3(\text{т})$ $\Delta H = -178 \text{ кДж}$	28	$\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{т})$ $\Delta H < 0$
14	$2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$ $\Delta H < 0$	29	$\text{CaCO}_3(\text{т}) \leftrightarrow \text{CaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г})$ $\Delta H = 178 \text{ кДж}$
15	$\text{BaO}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{BaCO}_3(\text{т})$ $\Delta H < 0$	30	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{C}_3\text{H}_8(\text{г})$ $\Delta H < 0$

Задача 5. Химическое равновесие

1 – 30. Решите задачу.

1, 2. Константа равновесия реакции $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г})$ $K = 0,1$ при 673 К. Равновесная концентрация водорода равна 0,6 моль/л, аммиака – 0,18 моль/л. Вычислите начальную и равновесную концентрации азота.

3, 4. Концентрация веществ в начальный период времени для реакции $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г})$ была следующей: для водорода – 2 моль/л, для азота – 1 моль/л, для аммиака – 0,4 моль/л. Рассчитайте K , если равновесная концентрация аммиака 1,6 моль/л.

5, 6. Определите равновесную концентрацию водорода для реакции: $2\text{HI} (\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2 (\text{г}) + \text{I}_2 (\text{г})$, если исходная концентрация иодоводорода была 0,55 моль/л, а константа равновесия $K = 0,12$.

7, 8. Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода для реакции $\text{Cl}_2 (\text{г}) + \text{CO} (\text{г}) \leftrightarrow \text{COCl}_2 (\text{г})$, если равновесные концентрации Cl_2 – 2,5 моль/л, CO – 1,8 моль/л, COCl_2 – 3,2 моль/л.

9, 10. В реакции $2\text{HCl} (\text{г}) \leftrightarrow \text{H}_2 (\text{г}) + \text{Cl}_2 (\text{г})$ исходное парциальное давление хлороводорода $1,3 \cdot 10^5$ Па. При достижении равновесия парциальное давление водорода достигло $0,17 \cdot 10^5$ Па. Определите константу равновесия.

11, 12. В замкнутом сосуде протекает реакция $\text{COCl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$, константа равновесия которой равна 0,04, а равновесная концентрация хлора составляет 0,02 моль/л. Найдите начальную концентрацию COCl_2 . Сколько процентов COCl_2 разложилось?

13, 14. Для реакции $\text{H}_2 (\text{г}) + \text{Br}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HBr} (\text{г})$ при некоторой температуре $K = 1$. Определить состав равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из 3 моль водорода и 2 моль брома.

15, 16. При некоторой температуре равновесие в системе $2\text{NO}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л, $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,012$ моль/л. Найдите константу равновесия реакции и исходную концентрацию NO_2 .

17, 18. Равновесие в системе $\text{H}_2 (\text{г}) + \text{I}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2 \text{HI} (\text{г})$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л. Определите константу равновесия реакции, исходные концентрации иода и водорода.

19, 20. Константа равновесия реакции $\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации CO и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляют $[\text{CO}] = 0,05$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,01$ моль/л.

21, 22. Для обратимой реакции $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, проводимой в условиях постоянного давления и высокой температуры, начальная концентрация CO составляет 0,06 моль/л, H_2 – 0,12 моль/л, равновесная концентрация – 0,04 моль/л. Рассчитайте: а) равновесные концентрации $[\text{CO}]$ и $[\text{H}_2]$; б) константу равновесия K процесса при этой температуре.

23, 24. Для обратимой реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$, проводимой при постоянном давлении, начальная концентрация иода I_2 составляет 0,06 моль/л, водорода H_2 - 0,12 моль/л, равновесная концентрация HI - 0,08 моль/л. Рассчитайте : а) равновесные концентрации I_2 и H_2 ; б) константу равновесия при этой температуре.

25, 26. Равновесные концентрации веществ в обратимой реакции $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3 (\text{г})$ следующие: для водорода – 0,8 моль/л, для азота – 0,5 моль/л, для аммиака – 0,3 моль/л. Рассчитайте начальные концентрации азота и водорода, если в исходной системе аммиак отсутствовал, и константу равновесия при этой температуре (объем системы не изменяется – реакцию проводят в несжимаемом реакторе).

27, 28. Вычислите начальные концентрации веществ в следующей обратимой реакции: $\text{CO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2 (\text{г})$, если равновесные концентрации составляют: $[\text{CO}] = 0,42$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,12$ моль/л, $[\text{CO}_2] = 0,18$ моль/л. До начала реакции углекислый газ в системе отсутствовал. Рассчитайте константу равновесия этой реакции (объем системы не изменяется – реакцию проводят в несжимаемом реакторе).

29, 30. Для обратимой реакции $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3$ начальные концентрации веществ SO_2 и O_2 составляют по 0,5 моль/л. Оксид SO_3 до начала реакции отсутствовал. Равновесная концентрация SO_3 составляет 0,2 моль/л. Рассчитайте: а) равновесные концентрации SO_2 и O_2 ; б) константу равновесия при этой температуре (объем системы не изменяется – реакцию проводят в несжимаемом реакторе).

Дисперсные системы и их классификация

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в раздробленном состоянии.

ДС имеет два характерных признака: гетерогенность и дисперсность. Гетерогенность означает, что система состоит как минимум из двух фаз, причем одна из фаз раздроблена. Это дисперсионная фаза. А другая, сплошная среда, в которой находится раздробленная дисперсная фаза, дисперсионная среда.

Для характеристики ДС используются три величины:

1. Поперечный размер частиц – d , см, м.
2. Дисперсность (раздробленность) – D – величина, обратная поперечному разделу частиц, см^{-1} , м^{-1}
3. Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ – это межфазная поверхность ($S_{1,2}$), приходящаяся на единицу объема (V) дисперсной фазы или ее массы (m), см^{-1} , м^{-1} , $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$.

Классификация по агрегатному состоянию фаз была предложена Вольфгангом Оствальдом (таблица 1).

Таблица 1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Агрегатное состояние ДФ	Агрегатное состояние ДСр	Условное обозначение ДФ/ДСр	Название системы	примеры
г	г	г/г	аэрозоли	атмосфера Земли
ж	г	ж/г		туман, слоистые облака
тв	г	тв/г		дымы, пыли, перистые облака
г	ж	г/ж	газовые эмульсии, пены	мыльная пена, лечебный кислородный коктейль, пивная пена
ж	ж	ж/ж	эмульсии	молоко, масло сливочное, маргарин, кремы
тв	ж	тв/ж	лиозоли, суспензии	лиофобные коллоидные растворы, суспензии, пасты, краски и т.д.
г	тв	г/тв	твердые пены	пемза, твердые пены, активированный уголь, хлеб
ж	тв	ж/тв	твердые эмульсии	природные минералы с жидкими включениями
тв	тв	тв/тв	твердые золи	сталь, чугун, цветные стекла

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы ДС классифицируются на:

- 1) Грубодисперсные системы, $d \geq 10^{-3}$ см;
- 1) Микрогетерогенные системы, $10^{-5} \leq d \leq 10^{-3}$ см;
- 2) Коллоидно-дисперсные системы или коллоидные растворы, $10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см;
- 3) Истинные растворы, $d \geq 10^{-7}$ см.

Самую большую удельную поверхность имеют частицы дисперсной фазы в коллоидных растворах.

Классификация по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды (по межфазовому взаимодействию) пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой. Г. Фрейндлих предложил разделить ДС на два вида:

1) *Лиофобные* – в них ДФ не способна взаимодействовать с ДСр, а следовательно, и растворяться в ней. К ним относятся коллоидные растворы, микрогетерогенные системы;

2) *Лиофильные* – в них ДФ взаимодействует с ДСр и при определенных условиях способна в ней растворяться. К ним относятся растворы коллоидных ПАВ и растворы ВМС.

Определить к какой системе – микрогетерогенной, коллоидной, истинной – относится раствор, можно по его оптическим свойствам. Белый свет (дневной, солнечный) полихроматичен, длина волны меняется от $4 \cdot 10^{-5}$ см (фиолетовый свет) до $7 \cdot 10^{-5}$ см (красный свет). Прохождение света наблюдается для прозрачных систем, в которых частицы гораздо меньше

длины волны падающего света. Это характерно для истинных растворов. Преломление и отражение наблюдается для систем, в которых частицы дисперсной фазы значительно больше длины волны падающего света. Визуально это выражается в мутности этих систем и характерно для микрогетерогенных и грубодисперсных систем. Рассеяние света (опалесценция) наблюдается для систем, в которых частицы дисперсной фазы меньше, но соизмеримы с длиной волны падающего света. Такое соотношение выполняется для коллоидных растворов.

Все дисперсные системы могут быть получены двумя методами: *методом диспергирования* или *методом конденсации*. *Метод диспергирования* основан на дроблении или измельчении крупных частиц до агрегатов нужного размера. *Метод конденсации* основан на укрупнении (объединении) молекул и ионов до частиц более крупного размера.

Рассмотрим дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.

Пены (г/ж) – это грубодисперсные высококонцентрированные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок. Пены имеют сотовую структуру: пузырьки газа полиэдрической формы отделены друг от друга тонкими прослойками жидкости. Классификация пен основывается на такой важной характеристике, как *кратность пены* β , которая показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости:

$$\beta = \frac{V_n}{V_{ж}}$$

где V_n – объем пены;

$V_{ж}$ – объем жидкости, которая использована для образования пены.

Если $\beta \leq 10$, то пены называют жидкими, их используют в строительстве.

Если $10 \leq \beta \leq 20$, то такие пены используют в прачечных.

Пены с кратностью $70 \leq \beta \leq 90$ используют в пожаротушении.

Если $\beta \geq 10$, то пены относятся к сухим.

Установлено, что образование сколько – нибудь устойчивой пены в чистой жидкости невозможно. Пену можно получить только в присутствии специального вещества - *пенообразователя*.

Эмульсии(ж/ж) – это дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, одна из которых (дисперсная фаза) распространена в другой (дисперсионной среде) в виде мельчайших капелек. Различают *эмульсии первого рода или прямые* (М/В – масло в воде) – неполярные жидкости распределены в полярной жидкости. *Эмульсии второго рода или обратные* (В/М – вода в масле) – полярные жидкости распределены в неполярной жидкости. Тип эмульсии можно легко определить *методом смешивания и методом окрашивания непрерывной среды*. Для стабилизации эмульсий используют *эмульгаторы*. Разбавленные эмульсии по своим свойствам близки к *лиофобным золям* (тв/ж).

Частицы лиофобных золь имеют *мицеллярное* строение.

Мицелла в целом электронейтральная частица и состоит из:

а) *электронейтрального ядра*, представляющего собой микрокристалл или агрегат молекул низкомолекулярных соединений (например, $mFe(OH)_3$, где $m = 20 \dots 500$);

б) *адсорбционного слоя*, в который входят с большим суммарным количеством зарядов *потенциалопределяющие ионы* и с меньшим суммарным количеством зарядов – *противоионы* (например, $nFeO^+(n-x)Cl^-$, где $nFeO^+$ – потенциалопределяющие ионы, $(n-x)Cl^-$ – противоионы);

Потенциалопределяющие ионы определяются *правилом Панета – Фаянса*: на поверхности твердой частицы избирательно адсорбируются (концентрируются) только те ионы, которые способны достроить ее кристаллическую решетку.

в) *диффузного слоя*, включающего в себя такое дополнительное количество противоионов, которое необходимо для полной нейтрализации зарядов, имеющихся в мицелле, потенциалопределяющих ионов (например, xCl^-).

Таким образом, вокруг ядра находится *двойной электрический слой*, один слой которого образован потенциалопределяющими ионами FeO^+ , а другой – противоионами Cl^- . Одна часть противоионов Cl^- находится в адсорбционном слое, а другая часть – в диффузном слое (рисунок 1).

Формула мицеллы золя гидроксида железа:



Та часть мицеллы, которая находится внутри фигурных скобок, называется *гранулой*. Гранула представляет собой *компактную частицу*, состоящую из ядра и ионов адсорбционного слоя.

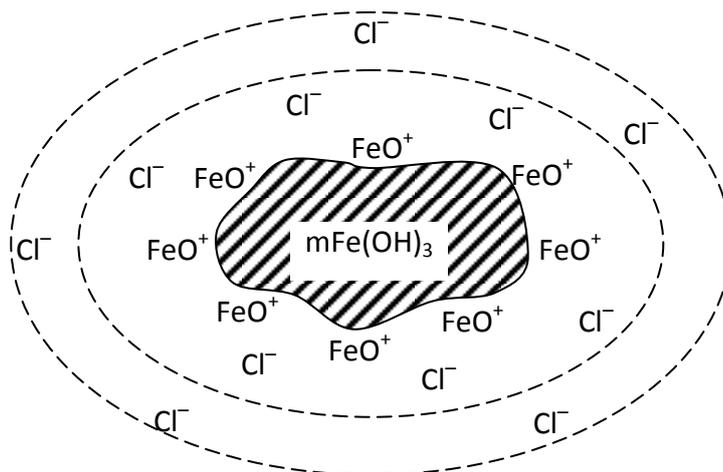


Рисунок 1. Схема строения мицеллы гидрозоля $Fe(OH)_3$

Знак заряда частицы можно определить *методом капилляризации*. Для коллоидных систем различают 2 вида устойчивости:

а) *агрегативная устойчивость* – способность частиц коллоидной системы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности дисперсной фазы;

б) *кинетическая устойчивость* – способность частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения.

Агрегативная устойчивость обусловлена:

– наличием у гранул одноименных зарядов;

– наличием диффузного слоя вокруг гранул, который не позволяет им объединиться при их сближении.

При изменении условий коллоидная система сначала теряет агрегативную устойчивость – происходит укрупнение частиц дисперсной фазы, затем – кинетическую устойчивость (частицы выпадают в осадок или всплывают на поверхность). Подобное изменение состояния коллоидной системы, приводящее к укрупнению частиц дисперсной фазы, называется *коагуляцией*.

Коагуляцию можно вызвать путем добавления электролитов в коллоидную систему.

Влияние знака и величины заряда коагулирующего иона определяется *правилом Шульце-Гарди*: коагулирующим действием обладает лишь тот ион, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы, причём его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд иона. *Порог коагуляции* – это минимальное количество электролита (ммоль-экв), которое вызывает явную коагуляцию 1 л золя.

Упражнения и задачи

1. Для получения золя AgCl смешали 12 мл 0,02 н. раствора KCl со 100 мл 0,05 н. раствора AgNO_3 . Написать формулу мицеллы этого золя. Какой из электролитов будет иметь меньший порог коагуляции – MgCl_2 или K_2SO_4 ?

2. Какой объем 0,002н. раствора хлорида бария надо добавить к 0,03л. 0,0006н. сульфату алюминия, чтобы получить положительно заряженные частицы золя сульфата бария. Напишите формулу мицеллы золя сульфата бария.

3. Золь гидроксида железа получен смешиванием равных объемов 0,002н. NaOH и 0,0003н. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Какой знак заряда имеют частицы золя? Составьте формулу мицеллы.

4. В каком порядке следует сливать растворы CdCl_2 и Na_2S , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими отрицательные электрические заряды? Напишите формулу мицелл образующегося золя.

5. Какой объем 0,001М AsCl_3 надо добавить к 0,02л 0,003М H_2S , чтобы не произошло образования золя сульфида мышьяка, а выпал осадок As_2S_3 ?

6. Какой объем 0,005 н. раствора AgNO_3 надо прибавить к 25 мл 0,016 н. раствора KI , чтобы получить отрицательно заряженный золь AgI ? Написать формулу мицеллы золя.

Контрольные задания

Задание 1. Коллоидные растворы

1 - 30. При достаточно медленном введении вещества В в разбавленный раствор вещества А возможно образование гидрозоль вещества С. Напишите формулу мицелл и укажите знак электрического заряда коллоидных частиц этого золь при условии $n_B > n_A$. Какое из рекомендованных веществ является наиболее экономичным коагулятором этого золь?

Вариант	А	В	С	Коагулятор
1, 16	NaI	AgNO ₃	AgI	NaF; Ca(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
2, 17	MgCl ₂	NaOH	Mg(OH) ₂	KCl; Zn(Ac) ₂ ; AlCl ₃
3, 18	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	ZnCl ₂ ; AlCl ₃ ; NaAc
4, 19	BaCl ₂	CaSO ₄	BaSO ₄	NH ₄ Cl; AlCl ₃ ; Zn(Ac) ₂
5, 20	BeCl ₂	NH ₄ OH	Be(OH) ₂	Na ₂ SO ₄ ; ZnCl ₂ ; KNO ₃
6, 21	(NH ₄) ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	Ba(NO ₃) ₂ ; KAc; Na ₂ SO ₄
7, 22	AlCl ₃	NaOH	Al(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; CaCl ₂
8, 23	(NH ₄) ₂ S	ZnCl ₂	ZnS	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; NaCl; K ₃ PO ₄
9, 24	MnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	MnS	BaBr ₂ ; K ₂ SO ₄ ; NaCl
10, 25	FeCl ₃	NaOH	Fe(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; MgCl ₂
11, 26	CoCl ₂	(NH ₄) ₂ S	CoS	NaCl; K ₂ SO ₄ ; CaCl ₂
12, 27	NiCl ₂	(NH ₄) ₂ S	NiS	NH ₄ Cl; Na ₂ SO ₄ ; BaCl ₂
13, 28	CdCl ₂	H ₂ S	CdS	(NH ₄) ₂ SO ₄ ; CaBr ₂ ; NaCl
14, 29	AgNO ₃	KI	AgI	NaF; Ca(NO ₃) ₂ ; K ₂ SO ₄
15, 30	FeCl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	K ₂ SO ₄ ; NH ₄ NO ₃ ; AlCl ₃

Способы выражения концентрации растворов

Растворы – гомогенные смеси переменного состава. Растворы состоят из растворенного вещества и растворителя. Растворителем называют компонент, который сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора и его концентрация выше концентрации других компонентов. *Концентрация* раствора указывает на количественный состав раствора.

Существует несколько способов выражения концентрации растворов.

1. *Мольная доля*, χ – величина, показывающая отношение количества молей данного вещества n_i к общему количеству молей всех веществ, находящихся в смеси или в растворе

$$\chi = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$$

2. *Массовая доля вещества* ω – показывает массу растворенного вещества в 100 г раствора:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}}$$

где $m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества, г;

$m_{р-ра}$ – масса раствора, г;

$m_{р-ра} = m_{в-ва} + m_{р-ля}$

Массовая доля может быть выражена в процентах – *процентная концентрация*:

$$\omega = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100 \%$$

Например, 5 % - ный раствор NaCl, значит в 100 г раствора содержится 5 г NaCl, а для приготовления 100 г 5 % - ного раствора необходимо 5 г NaCl растворить в 95 г воды.

3. *Молярная концентрация вещества* C_M – показывает количество моль растворенного вещества в 1 литре раствора, размерность моль/л или М:

$$C_M = \frac{n}{V},$$

где n – количество моль растворенного вещества, моль;

V – объем раствора, л.

Например, для приготовления 0,5 М раствора NaNO₃ необходимо 0,5 моль вещества поместить в мерную колбу на 1 л, растворить в небольшом количестве воды, далее объем раствора довести до метки.

4. *Эквивалентная концентрация или нормальная концентрация* C_N – показывает количество моль – эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора, размерность моль – экв/л или н:

$$C_N = \frac{n_{эkv}}{V},$$

где $n_{эkv}$ – количество моль – эквивалентов растворенного вещества, моль – экв;

V – объем раствора, л.

Например, для приготовления 0,5 н раствора Ca(NO₃)₂ необходимо 0,5 моль - эквивалентов вещества поместить в мерную колбу на 1 л, растворить в небольшом количестве воды, далее объем раствора довести до метки.

5. *Моляльная концентрация*, C_μ , показывает количество моль растворенного вещества, находящегося в 1 кг растворителя, моль/кг

$$C_\mu = \frac{n}{m_{р-ля}},$$

Где n – количество моль растворенного вещества,

$m_{р-ля}$ – масса растворителя, кг

Например, для приготовления 0,5 моляльного раствора хлорида магния необходимо 0,5 моль вещества растворить в 1 кг воды

6. *Титр раствора*, T – масса вещества в 1 мл раствора, г/мл

$$T = \frac{m}{V}$$

Все концентрации взаимосвязаны друг с другом. Зная, например, молярную концентрацию раствора, можно легко получить моляльную или эквивалентную концентрацию раствора.

Решение задач на переход от одного способа выражения состава раствора к другому основано на использовании математических соотношений между различными единицами измерения компонентов растворов:

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad n_M = \frac{m}{M} \qquad n_{\text{э}} = \frac{m}{M_{\text{э}}}$$

Пример 1

$$C_M \rightarrow \omega; \qquad C_H \rightarrow \omega$$

1) Найти массу 1 л раствора (1 л = 1000 мл)

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V = \rho \cdot 1000$$

2) Определить массу растворенного вещества в 1 л раствора

$$m_{\text{р.в.}} = C_M \cdot M \cdot V_{\text{р-ра}}; \qquad m_{\text{р.в.}} = C_H \cdot M_{\text{э}} \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л}$$

3) Вычислить массовую долю растворенного вещества

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

Пример 2

$$\omega \rightarrow C_M; \qquad \omega \rightarrow C_H$$

1) Найти массу 1 л раствора (см. пример 1)

2) Определить массу растворенного вещества в 1 л раствора

$$\omega = \frac{m_{\text{р.в.}}}{m_{\text{р-ра}}} \Rightarrow m_{\text{р.в.}} = \omega \cdot m_{\text{р-ра}}$$

3) Вычислить число молей (моль-экв) растворенного вещества в 1 л раствора, т.е. C_M (C_H):

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V_{\text{р-ра}}}; \qquad C_H = \frac{m}{M_{\text{э}} \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$V_{\text{р-ра}} = 1 \text{ л}$$

Пример 3

$$C_M \rightleftharpoons C_H$$

$$1 \text{ моль-экв} \quad \text{---} \quad \frac{1 \text{ моль}}{n}$$

$$C_H \frac{\text{моль-экв}}{\text{л}} \quad \text{---} \quad C_M \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

$$C_H = C_M \cdot n \qquad C_M = \frac{C_H}{n}$$

n – число реакционноспособных химических связей в веществе (см. тему «Эквивалент», «Закон эквивалентов»).

Для реакций, протекающих в растворах, состав которых выражен эквивалентной концентрацией, закон эквивалентов можно записать так:

$$C_{H,1} \cdot V_1 = C_{H,2} \cdot V_2 \qquad \text{или} \qquad N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

V – объем раствора, мл или л;

C_H или N – нормальность раствора.

Это же выражение можно использовать в расчетах по приготовлению разбавленных растворов из более концентрированных и наоборот.

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \text{отношение нормальных концентраций растворов обратно}$$

пропорционально отношению их объемов.

Эквивалентная концентрация растворов связана с его титром соотношением:

$$T = \frac{N \cdot M_{\text{э}}}{1000}$$

Упражнения и задачи

1. Сколько воды и хлорида калия надо взять, чтобы приготовить 250 мл 20%-го раствора ($\rho=1,133$ г/мл).
2. К 500 мл воды добавили 20 граммов гидроксида калия. Определите %-ное содержание вещества в растворе.
3. Сколько граммов глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ потребуется для приготовления 300 граммов 2,5%-го раствора Na_2SO_4 ?
4. Вычислите молярность и нормальность раствора, в 500 мл которого содержится 50 граммов сульфата аммония.
5. Сколько граммов нитрата бария надо взять для приготовления:
а) 250 мл 0,05М раствора б) 500 мл 0,05н раствора
6. Чему равны нормальность и молярность 16%-го раствора сульфата магния ($\rho_{\text{р-ра}}=1,17$ г/мл).
7. На нейтрализацию 40 мл раствора щелочи пошло 24 мл 0,5н раствора серной кислоты. Какова нормальность раствора щелочи?
8. Сколько мл воды нужно прибавить к 0,5л 1,5н раствора HCl для получения 0,5н раствора?
9. Какой объем 2%-го раствора карбоната натрия ($\rho_{\text{р-ра}}=1,19$ г/мл) потребуется для приготовления: а) 1л 0,05М раствора б) 1л 0,05н раствора?
10. Смешали 200 граммов 10%-го раствора и 300 граммов 20%-го раствора некоторого вещества. Каково %-ное содержание этого вещества в полученном растворе.
11. К 1 л воды прибавлено 100 мл 72%-го раствора азотной кислоты ($\rho=1,43$ г/мл). Чему равно %-ное содержание кислоты в полученном растворе?
12. Сколько граммов сульфата натрия вступит в реакцию с 50 мл 0,2М раствора гидроксида бария?
13. Смешали 50 мл 1М раствора нитрата серебра и 20 мл 1,5М раствора хлорида натрия. Какое вещество и в каком количестве взято в избытке?
14. Вычислите массовую долю гидроксида кальция в растворе, полученном растворением 2,5 граммов металлического кальция в 200 мл воды.
15. Вычислите %-ное содержание серной кислоты в растворе, полученном растворением 20 граммов оксида серы (VI) в 100 мл воды.

Контрольные задания

Задание 1. Способы выражения концентрации растворов

1 – 30. Решите задачу.

1. Какой объем 0,3н раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 мл?

2. Какую массу NaNO_3 нужно растворить в 400 мл воды, чтобы приготовить 20 %- ный раствор?

3. Чему равна молярная концентрация 30 %-ного раствора NaOH ($\rho = 1,328$ г/мл)?

4. К 1 л 30 %- ного раствора NaOH плотностью 1,328 г/мл прибавили 500 мл воды. Вычислите массовую долю NaOH в полученном растворе.

5. Вычислите нормальную концентрацию 20,8 %- ного раствора HNO_3 плотностью 1,12 г/мл.

6. Сколько граммов азотной кислоты содержится в 2 л 20,8 %- ного раствора ($\rho = 1,12$ г/мл)?

7. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего 1,4 г KOH, требуется 50 мл раствора кислоты. Вычислите нормальную концентрацию раствора кислоты.

8. Вычислите молярную концентрацию 16 %- ного раствора хлорида алюминия плотностью 1,149 г/мл.

9. Какой объем 20 %- ного раствора HCl ($\rho = 1,1$ г/мл) требуется для приготовления 1 л раствора ($\rho = 1,05$ г/мл)?

10. Вычислите молярную концентрацию 20 %- ного раствора хлорида кальция плотностью 1,178 г/мл.

11. Из 10 кг 20 %- ного раствора при охлаждении выделилось 200 г соли. Чему равна массовая доля соли в охлажденном растворе?

12. На нейтрализацию 30мл 0,15н раствора щелочи требуется 215 мл раствора H_2SO_4 . Чему равны нормальная концентрация и титр раствора H_2SO_4 ?

13. Смешали 10 мл 10 %- ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,056$ г/мл) и 100 мл 30 %- ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,184$ г/мл). Вычислите массовую долю HNO_3 в полученном растворе.

14. Какая масса HNO_3 содержалась в растворе, на нейтрализацию которого потребовалось 35 мл 0,4н раствора NaOH?

15. Для охлаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора AgNO_3 , потребуется 50 мл 0,2н раствора HCl. Какова нормальная концентрация раствора AgNO_3 ? Какая масса AgCl выпала в осадок?

16. Какой объем 18 %- ного раствора HCl ($\rho = 1,08$ г/мл) требуется для приготовления 0,5 л 10 %- ного раствора ($\rho = 1,03$ г/мл)?

17. Чему равна нормальная концентрация 28 %- ного раствора NaOH плотностью 1,3 г/мл.

18. Из 700 г 60 %-ного раствора серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна массовая доля H_2SO_4 в оставшемся растворе?

19. Какой объем 10 %- ного раствора карбоната натрия ($\rho = 1,105$ г/мл) требуется для приготовления 5 л 2 %- ного раствора ($\rho = 1,02$ г/мл)?

20. Какой объем 50 %- ного KOH ($\rho = 1,54$ г/мл) требуется для приготовления 3 л 6 %- ного раствора ($\rho = 1,05$ г/мл).

21. Вычислите нормальную концентрацию 20 %- ного раствора хлорида кальция ($\rho = 1,178$ г/мл).

22. Какова молярная концентрация раствора хлорида меди, полученного при растворении 0,85 г кристаллогидрата хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 150 мл воды.

23. Рассчитайте молярную концентрацию раствора хлорида железа, полученного растворением 10 г $\text{FeCl}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ в 1000 г воды.

24. Смешали 200 г 25 % - го и 50 г 40 % -го некоторого вещества. Какова массовая доля вещества в полученном растворе?

25. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, полученного смешением 10 г SO_3 и 1 л воды.

26. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, полученного смешением 10 г оксида фосфора (V) и 1 л воды.

27. Рассчитайте концентрации веществ в растворе, полученном смешением 200 мл 3%-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1,02$ г/мл) и 100 мл 3%-ного раствора соляной кислоты ($\rho = 1,014$ г/мл).

28. В 500 мл 0,02 М раствора хлорида кобальта внесли 5 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора. Изменением объема в этом случае можно пренебречь.

29. В 1000 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия внесли 5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте молярную концентрацию полученного раствора. Изменением объема в этом случае можно пренебречь.

30. Рассчитайте массовые доли веществ в растворе, полученном смешением 100 мл 10% -ного раствора аммиака и 100 мл 10% - ного раствора соляной кислоты. Плотности растворов примите равными за единицу.

Коллигативные свойства растворов

Общими (коллигативными) свойствами раствора являются свойства раствора, которые зависят только от концентрации растворенного вещества. Такие свойства могут проявляться в полной мере в идеальных растворах.

Идеальным называют раствор, в котором не происходят химические реакции между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия между компонентами одинаковы. Образование этих растворов не сопровождается изменением теплового эффекта, и каждый компонент ведет себя в растворе независимо от других компонентов. По своим свойствам к идеальным растворам приближаются лишь очень разбавленные растворы.

К коллигативным свойствам относятся:

1) понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;

- 2) понижение температуры замерзания раствора;
- 3) повышение температуры кипения раствора;
- 4) осмос.

Эти свойства проявляются в случае растворов нелетучих растворенных веществ, т.е. веществ, давлением паров которых можно пренебречь.

Молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя. Французский ученый Р.Рауль установил, что понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного нелетучего вещества:

$$\Delta p = p_0 \cdot x,$$

где Δp – понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором,

p_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя,

x – мольная доля растворенного нелетучего вещества

Значит, с увеличением содержания нелетучего растворенного компонента давление пара растворителя над раствором уменьшается – закон Рауля.

Из этого закона вытекают следствия:

1) Температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Это объясняется тем, что давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению (условие кипения жидкости) при более высокой температуре, чем в случае чистого растворителя. Повышение температуры кипения пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_{\text{м}},$$

где K_3 - *эбуллиоскопическая постоянная* растворителя, показывает на сколько градусов повысится температура кипения раствора при растворении 1 моль вещества в 1 кг растворителя.

2) Температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания (кристаллизации) чистого растворителя.

Понижение температуры замерзания (кристаллизации) пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}},$$

где $K_{\text{к}}$ - *криоскопическая постоянная* растворителя, показывает на сколько градусов понизится температура замерзания раствора при растворении 1 моль вещества в 1 кг растворителя

Осмоз – самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя, причём молекулы растворителя проникают через полупроницаемую мембрану в раствор или из менее концентрированного раствора в более

концентрированный. Количественно осмос характеризуется *осмотическим давлением*, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности, и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Вант – Гофф предположил, что для осмотического давления можно применить уравнение состояния идеального газа

$$\pi V = nRT \text{ и } \pi = \frac{n}{V}RT \text{ и } \pi = C_M RT.$$

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*. Если осмотическое давление выше внутриклеточного, то оно *гипертоническое*, если ниже – *гипотоническое*.

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте температуру кипения $T_{\text{кип}}$ водного раствора глицерина $C_3H_8O_3$ с массовой долей вещества 0,15.

Решение. По закону Рауля повышение температуры кипения пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_\mu,$$

где K_3 - эбуллиоскопическая постоянная растворителя. $K_3(H_2O) = 0,52 \frac{\text{К} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$

Моляльная концентрация, C_μ , показывает количество моль растворенного вещества, находящегося в 1 кг растворителя, моль/кг

$$C_\mu = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}},$$

где n – количество моль растворенного вещества,
 $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг

Если массовая доля вещества $\omega = 0,15$, то в 100 г раствора глицерина содержится 15 г вещества и для его приготовления необходимо взять 85 г растворителя. Найдем количество моль растворенного вещества $n = \frac{m}{M} =$

$$\frac{15}{12 \cdot 3 + 1 \cdot 8 + 16 \cdot 3} = 0,16 \text{ моль.}$$

Составим пропорцию: 0,16 моль вещества содержится в 85 г воды
x моль в 1000г воды

$$x = \frac{0,16 \cdot 1000}{85} = 1,88 \text{ моль,}$$

Следовательно, $C_\mu = 1,88$ моль/кг.

Итак, $\Delta T_{\text{кип}} = K_3 \cdot C_\mu = 0,52 \cdot 1,88 = 0,97 \text{ К,}$

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}}^{\text{р-ра}} - T_{\text{кип}}^{\text{р-ль}},$$

$$T_{\text{кип}}^{\text{р-ра}} = \Delta T_{\text{кип}} + T_{\text{кип}}^{\text{р-ль}} = 0,97 + 273 = 273,97 \text{ К или } 0,97 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Ответ: водный раствор глицерина закипит при 273,97 К или 0,97 °С.

Упражнения и задачи

1. Рассчитайте молярную массу неэлектролита, если 28,5 г этого вещества, растворенного в 785 г воды, вызывают понижение давления пара воды над раствором на 52,37 Па при 25 °С. Давление пара над чистым растворителем равно 7375,9 Па.
2. Рассчитайте процентную концентрацию водного раствора этиленгликоля, замерзающего при – 1 °С. $K_k(H_2O) = 1,86 \frac{K \cdot кг}{моль}$
3. Сколько грамм рибозы следует растворить в 180 г воды, для получения раствора, кипящего при 100,1 °С. $K_3(H_2O) = 0,52 \frac{K \cdot кг}{моль}$.
4. Чему равно осмотическое давление раствора с процентной концентрацией глицерина 1 % при 25 °С ($\rho = 1,0006$ г/мл)? Будет ли этот раствор изотоничен раствору с осмотическим давлением 500 кПа?
5. При 315 К давление насыщенного пара над водой равно 8,2 кПа (61,5 мм рт.ст.). На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?
6. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно 2,34 кПа (17,53 мм рт.ст.). Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 133,3 Па (1 мм рт.ст.)?
7. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?
8. При какой температуре будет кипеть 50% - ный раствор сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$?
9. При какой температуре будет кристаллизоваться 40% - ный раствор этилового спирта C_2H_5OH ?
10. В каком отношении должны находиться массы воды и этилового спирта, чтобы при их смешении получить раствор, кристаллизующийся при – 20 °С?
11. В радиатор автомобиля налили 9 л воды и прибавили 2 л метилового спирта ($\rho = 0,8$ г/мл). При какой наименьшей температуре можно после этого оставлять автомобиль на открытом воздухе, не опасаясь, что вода в радиаторе замерзнет?
12. Водно – спиртовой раствор, содержащий 15 % спирта ($\rho = 0,97$ г/мл), кристаллизуется при – 10,26 °С. Найти молекулярную массу спирта и осмотическое давление раствора при 293 К.
13. При растворении 5 г вещества в 200 г воды получается не проводящий тока раствор, кристаллизующийся при – 1,45 °С. Определить молекулярную массу растворенного вещества.
14. При растворении 13 г неэлектролита в 400 г диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ температура кипения повысилась на 0,453 К. Определить молекулярную массу растворенного вещества.

Контрольные задания

Задание 1. Коллигативные свойства растворов

1 – 30. Решите задачу.

1. На сколько градусов повысится температура кипения раствора, если в 200 г воды растворить 10 г мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$?
2. При какой температуре замерзнет раствор 5 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в 250 г воды?
3. Какова температура замерзания раствора 1,55 г нафталина C_{10}H_8 в 100 г бензола C_6H_6 ? Криоскопическая константа бензола $5,12 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$, температура замерзания бензола $5,45 \text{ }^\circ\text{C}$.
4. Определите молярную массу камфоры, если известно, что раствор 13,62 г камфоры в 399,6 г диэтилового эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ кипит на $0,453 \text{ }^\circ\text{C}$ выше, чем чистый эфир, эбуллиоскопическая константа диэтилового эфира $2,02 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.
5. При температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ давление насыщенного водяного пара равно $2,34 \text{ кПа}$. Сколько граммов глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ нужно растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на $133,1 \text{ Па}$?
6. Понижение давления пара над раствором 4,9 г циклогексанола в 900 г эфира составило 305 Па . Давление пара эфира при той же температуре равно 76 кПа . Рассчитайте молярную массу эфира.
7. При температуре $70 \text{ }^\circ\text{C}$ давление водяного пара составило $31,2 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Давление пара над раствором, содержащим 65,6 г вещества в 180 г воды, при этой же температуре было на 500 Па ниже. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.
8. Каково осмотическое давление 1,5 л водного раствора, содержащего 27,6 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ при температуре $5 \text{ }^\circ\text{C}$?
9. При какой температуре должны находиться 200 мл водного раствора, содержащего 2 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, чтобы осмотическое давление стало равным $1,33 \cdot 10^5 \text{ Па}$?
10. Оцените степень диссоциации хлорида кальция, если раствор, содержащий 5,26 г соли в 100 г воды, замерзает при температуре $-2,4 \text{ }^\circ\text{C}$.
11. Сильным или слабым электролитом является иодид натрия в этиловом спирте? Раствор, содержащий 0,506 г NaI в 32,5 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ кипит при температуре $77,56 \text{ }^\circ\text{C}$, а чистый этиловый спирт – при температуре $77,4 \text{ }^\circ\text{C}$, эбуллиоскопическая константа этилового спирта – $1,04 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.
12. Определите степень диссоциации уксусной кислоты, если известно, что раствор, содержащий 0,576 г кислоты в 100 г воды, замерзает при температуре $-0,181 \text{ }^\circ\text{C}$, криоскопическая константа воды $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.
13. При какой температуре будет кипеть 10 % - ный раствор сахарозы, плотность которого $1,04 \text{ г/мл}$?

14. Каково осмотическое давление 4 % - ного раствора мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$?

15. На сколько понизится давление водяного пара над раствором поваренной соли, близким к насыщенному ($\omega = 26 \%$), при температуре 40°C , если известно, что давление водяного пара при этой температуре равно $7,37 \text{ кПа}$?

16. В радиатор объемом 10 л поместили равные объемы воды и метилового спирта CH_3OH ($\rho = 0,8 \text{ г/мл}$). Чему равна $T_{\text{зам}}$ полученного раствора?

17. Какую массу фенола следует растворить в 370 г диэтилового эфира при некоторой температуре, чтобы понизить давление насыщенных паров растворителя с 90 кПа до 75 кПа ?

18. Определите из скольких атомов состоит молекула серы, если температура кипения раствора $4,45 \text{ г}$ серы в 50 г бензола на $0,891^\circ\text{C}$ выше, чем температура кипения бензола, эбуллиоскопическая константа бензола – $2,6 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

19. Температура замерзания 10% - ного водного раствора серной кислоты равна – $3,4^\circ\text{C}$. Вычислите давление водяного пара над этим раствором ($K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$).

20. Определите, будут ли изотоническими $0,25 \text{ М}$ раствор этанола и раствор, содержащий $7,31 \text{ г/л}$ хлорида натрия (при одной температуре).

21. Определите, сколько граммов хлорида натрия нужно растворить в 2 л воды, чтобы получить раствор, изотоничный $0,001 \text{ М}$ раствору KCl .

22. Давление водяного пара при температуре 10°C составило 1228 Па . Найдите молярную массу вещества, если при растворении $17,4 \text{ г}$ этого вещества в 290 г воды понижение давления пара растворителя над раствором составило $28,4 \text{ Па}$.

23. Установите формулу вещества, имеющего состав: $26,7 \%$ углерода, $2,2 \%$ водорода, $71,1 \%$ кислорода, если известно, что при температуре 25°C осмотическое давление раствора, содержащего $5,4 \text{ г}$ этого вещества в 1 л раствора, равно $1,49 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

24. При температуре 70°C давление водяного пара составило $31,2 \cdot 10^3 \text{ Па}$. Давление пара над раствором, содержащим $65,6 \text{ г}$ вещества в 180 г воды, при этой же температуре было на 500 Па ниже. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.

25. При температуре 28°C понижение давления пара растворителя над раствором, содержащим 54 г глюкозы в 340 г воды, составило 59 Па . Рассчитайте молярную массу глюкозы, если известно, что давление водяного пара при этой температуре равно 3780 Па .

26. В каком объемном соотношении необходимо смешать воду и этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ($\rho = 1,116 \text{ г/мл}$) для приготовления антифриза с $T_{\text{зам}} \approx -25^\circ\text{C}$.

27. Будут ли изотоничны водные растворы глюкозы и этилового спирта, если их массовые доли составляют 15 % для глюкозы и 5 % для спирта.

28. На сколько повысится $T_{\text{кип}}$ и понизится $T_{\text{зам}}$ раствора по сравнению с чистой водой, если в 100 г воды растворить 60 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$?

29. Какое вещество – камфару ($M = 152,2$ г/моль) или нафталин $C_{10}H_8$ – растворили в бензоле, если внесение 39 г этого вещества в 1000 г бензола привело к снижению $T_{\text{зам}}$ на 1,3 К?

30. Какую массу фенола C_6H_5OH следует растворить в 370 г диэтилового эфира при некоторой температуре, чтобы понизить давление насыщенных паров растворителя с 90 кПа до 75 кПа?

Теория электролитической диссоциации

Взаимодействие между молекулами и ионами растворяемого вещества и молекулами растворителя (сольватация) имеет сложный характер и состоит из нескольких стадий, которые протекают одновременно или последовательно: молекулярная диссоциация, образование сольватов, ионизация и электролитическая диссоциация. В зависимости от типа растворяющихся веществ число стадий может изменяться.

В случае растворов неэлектролитов процесс сольватации останавливается на стадии образования сольватированной молекулы:



где $(n+m)S$ – $(n+m)$ молекул растворителя S .

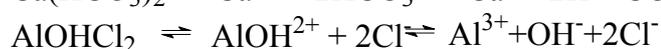
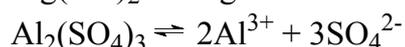
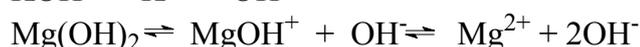
Поэтому в растворе отсутствуют ионы, и раствор не обладает ионной проводимостью.

Если образующийся сольват диссоциирует на сольватированные ионы:



то в растворе протекает *электролитическая диссоциация* и система относится к растворам электролитов.

Примеры:



Поскольку в результате электролитической диссоциации в растворах электролитов увеличивается число частиц, то наблюдается отклонение от

законов Рауля и Вант – Гоффа, поэтому Вант – Гофф ввел в уравнения этих законов *изотонический коэффициент*:

$$\Delta p = i \cdot p_0 \cdot x, \Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_3 \cdot C_{\mu}, \Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_к \cdot C_{\mu}, \pi = i C_M RT,$$

Некоторые электролиты диссоциируют неполностью. *Степень диссоциации* – количественная характеристика электролитической диссоциации, показывает, какая доля молекул подверглась электролитической диссоциации

$$\alpha = \frac{N_i}{N},$$

где N_i – число молекул растворенного вещества, распавшихся на ионы,

N – общее число молекул растворенного вещества

Степень диссоциации определяет силу электролита.

Если $\alpha < 2\%$, то электролит слабый.

Если $2\% < \alpha < 30\%$, то электролит средней силы.

Если $\alpha > 30\%$, то сильный электролит.

Сильные электролиты:

- многие минеральные кислоты: HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HClO₃, HMnO₄;
- основания щелочных и щелочноземельных металлов;
- почти все растворимые соли (исключения: HgCl₂, CdCl₂, CdI₂, Fe(CNS)₃ и некоторые другие);

Слабые электролиты:

- некоторые минеральные кислоты: H₂CO₃, H₂S, H₂SO₃, HNO₂, HClO;
- органические кислоты;
- H₂O;
- NH₄OH, основания большинства металлов (кроме щелочных и щелочно-земельных).

Ортофосфорная кислота H₃PO₄ – электролит *средней силы*.

В растворах слабых электролитов часть молекул распадается на ионы, т.е. диссоциируют, а часть остается в неизменном виде, поэтому устанавливается динамическое равновесие, которое характеризуется *константой равновесия*



$$K = \frac{[Kt^+] \cdot [H_2O]^n [An^-] \cdot [H_2O]^m}{[KtAn] \cdot [H_2O]^{n+m}}$$

Если в выражении константы равновесия сократить числитель и знаменатель на один и тот же множитель – $(\text{H}_2\text{O})^{n+m}$, то мы получим выражение константы диссоциации данного электролита:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{[Kt^+] \cdot [An^-]}{[KtAn]}$$

Из данного выражения следует, что $K_{\text{дисс.}}$ будет иметь тем меньшее значение, чем меньше ионов в растворе, т.е. чем слабее электролит.

Константа диссоциации зависит от природы электролита, от природы растворителя, от температуры и не зависит от концентрации, поэтому является более общей характеристикой, чем степень диссоциации. Константа и степень диссоциации связаны между собой *законом разбавления Оствальда*:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m$$

где C_m – молярная концентрация электролита

$$\text{Если } \alpha \ll 1, \text{ то } K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m \approx \alpha^2 \cdot C_m, \text{ и}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C_m}}$$

Кроме того, степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где α – степень диссоциации, n – число ионов, образовавшихся при диссоциации электролита (на одну формульную единицу).

Например, для хлорида марганца



$$\alpha = \frac{i-1}{3-1}.$$

В растворах слабых электролитов взаимодействие ионов друг с другом относительно невелико из – за их незначительной концентрации. Сильные электролиты в растворах диссоциированы практически полностью



Поэтому концентрация ионов велика, причем возможно взаимодействие ионов как друг с другом, так и с полярными молекулами растворителя. В связи с этим возникает эффект уменьшения числа ионов, участвующих в реакции. Для учета сил межйонного и ион – дипольного взаимодействия вместо концентрации используют активность вещества

$$a = f \cdot C_m,$$

где f – коэффициент активности, выражает отклонение раствора с концентрацией C_m от поведения очень разбавленного раствора, в котором отсутствует межмолекулярное взаимодействие.

Количественной характеристикой межмолекулярных электростатических взаимодействий является ионная сила (I):

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i \cdot Z_i^2)$$

где C_1, C_2, C_n, C_i – концентрации ионов;
 Z_1, Z_2, Z_n, Z_i – заряды ионов.

Для растворов, концентрация которых $C \leq 10^{-2}$ моль/л, можно учесть взаимодействие ионов, используя коэффициент активности f , который зависит от ионной силы раствора I :

При $I \leq 0,01$ моль/л (строго)

$$\lg f_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

При $I > 0,01$ моль/л (приблизительно)

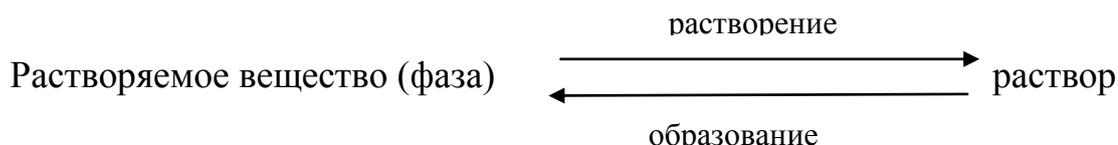
$$\lg f_i = -\frac{1}{2} z_i^2 \sqrt{I}$$

Для более концентрированных растворов необходимо использовать значения коэффициентов активности ионов, приведенные в справочных таблицах.

Коэффициент активности, следовательно, и активность ионов будет тем меньше, чем больше ионная сила раствора.

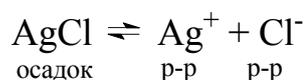
Растворимость. Произведение растворимости.

При растворении вещества может возникнуть равновесие, при котором скорость растворения фазы равна скорости ее образования:



При растворении изменение энергии Гиббса равно нулю ($\Delta G = 0$). Раствор, в котором устанавливается равновесие между растворением и образованием вещества (кристаллизация, осаждение), называется *насыщенным*, а концентрация раствора – *растворимостью*, C_p .

Большинство веществ обладает ограниченной растворимостью в воде и других растворителях. Поэтому на практике часто приходится встречаться с системами, в которых в состоянии равновесия находятся осадок и насыщенный раствор электролита



В соответствии с законом действующих масс, в состоянии равновесия скорость прямой (\vec{v}) и обратной (\bar{v}) реакций, равны:

$$\bar{v} = \bar{k} \quad \bar{v} = \bar{k} \cdot [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

В состоянии равновесия:

$$\bar{v} = \bar{v}$$

$$\bar{k} = \bar{k} \cdot [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

$$K = \frac{\bar{k}}{\bar{k}} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = PP$$

где K – константа равновесия.

В общем виде для равновесия $A_m B_n \leftrightarrow m A^{n+} + n B^{m-}$

$$PP = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n,$$

где m и n - число ионов, образующихся в результате диссоциации 1 моля электролитов, PP – *произведение растворимости* электролитов.

При смешивании растворов электролитов осадок образуется только в том случае, если произведение концентраций ионов превысит величину PP .

Равновесия с участием комплексных ионов будут рассмотрены далее в разделе «Комплексные соединения».

Примеры решения задач

Пример 1. Оцените степень диссоциации хлорида марганца (II), если понижение давления пара для раствора, содержащего 0,5 моля соли в 1 л воды, при температуре 100°C составляет 15 мм рт.ст.

Решение. Запишем закон Рауля для растворов электролитов

$$\Delta p = i \cdot p_0 \cdot x,$$

где Δp – понижение давление пара над раствором,
 p_0 – давление насыщенного пара над растворителем,
 x – мольная доля растворенного вещества,
 i – изотонический коэффициент.

Степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где α - степень диссоциации, n – число ионов, образовавшихся при диссоциации электролита (на одну формульную единицу).

Например, для хлорида марганца $MnCl_2 \leftrightarrow Mn^{2+} + 2Cl^-$

$$\alpha = \frac{i-1}{3-1}.$$

Значит, для решения задачи необходимо найти значение изотонического коэффициента, мольной доли растворенного вещества, количество моль компонентов раствора

$$i = \frac{\Delta p}{p_0 \cdot x}, x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

Итак, для хлорида марганца $n_A = \frac{m_A}{M_A} = 0,5$ моль (по условию),

$$\text{для воды } n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{\rho \cdot V}{M} = \frac{1000}{18} = 55,5 \text{ моль,}$$

$$\text{мольная доля } \text{MnCl}_2 \text{ } x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{0,5}{55,5 + 0,5} = 0,0088.$$

Давление насыщенного пара над растворителем p_0 – водой при температуре 100°C составляет 760 мм рт.ст., так как жидкость закипает тогда, когда давление её насыщенных паров становится равным внешнему давлению.

$$\text{Изотонический коэффициент } i = \frac{\Delta p}{p_0 \cdot x} = \frac{15}{760 \cdot 0,0088} = 2,24.$$

$$\text{Степень диссоциации } \alpha = \frac{i-1}{3-1} = \frac{2,24-1}{2} = 0,62 \text{ или } 62 \text{ \%}.$$

Так как $\alpha > 30 \text{ \%}$, то MnCl_2 – сильный электролит.

Ответ: $\alpha > 30 \text{ \%}$, MnCl_2 – сильный электролит

Пример 2. В качестве плазмозамещающего раствора применяется раствор Рингера – Локка, состоящий из NaCl – 0,9 г, KCl – 0,02 г, CaCl_2 – 0,02 г, NaHCO_3 – 0,02 г, глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – 0,1 г, вода для инъекций до 100 мл. Вычислите ионную силу этого раствора и активность иона натрия.

Решение. Ионная сила (I) – количественная характеристика межйонных электростатических взаимодействий является ионная сила (I):

$$I = \frac{1}{2} (C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_i \cdot Z_i^2)$$

где C_1, C_2, C_n, C_i – концентрации ионов;

Z_1, Z_2, Z_n, Z_i – заряды ионов.

Найдем молярные концентрации электролитов, входящих в состав раствора $C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$.

$$\text{Для } \text{NaCl} \text{ } C_M = \frac{0,9}{(23+35,5) \cdot 0,1} = 0,1540 \text{ моль/л,}$$

$$\text{Для } \text{KCl} \text{ } C_M = \frac{0,02}{(39+35,5) \cdot 0,1} = 0,0027 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Для } \text{CaCl}_2 \text{ } C_M = \frac{0,02}{(40+35,5 \cdot 2) \cdot 0,1} = 0,0018 \text{ моль/л.}$$

$$\text{Для } \text{NaHCO}_3 \text{ } C_M = \frac{0,02}{(23+1+12+16 \cdot 3) \cdot 0,1} = 0,0024 \text{ моль/л.}$$

Глюкоза не является электролитом, поэтому не оказывает влияние на ионную силу раствора.

Уравнения диссоциации электролитов:



Как видно, концентрации ионов калия, кальция и гидрокарбонат – ионов численно совпадают с концентрациями электролитов, в состав которых они входят.

Суммарную концентрацию хлорид – ионов найдем по выражению:

$$C_{\text{сумм}}(\text{Cl}^-) = C(\text{NaCl}) + C(\text{KCl}) + 2C(\text{CaCl}_2) = 0,154 + 0,0027 + 2 \cdot 0,0018 = 0,1603 \text{ моль/л.}$$

Суммарная концентрация ионов натрия равна

$$C_{\text{сумм}}(\text{Na}^+) = C(\text{NaCl}) + C(\text{NaHCO}_3) = 0,154 + 0,0024 = 0,1570 \text{ моль/л.}$$

Итак,

$$I = \frac{1}{2}(C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2) = \frac{1}{2}(C_{\text{Na}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{K}^+} \cdot 1^2 + C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot 2^2 + C_{\text{HCO}_3^-} \cdot 1^2 + C_{\text{Cl}^-} \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,157 + 0,0027 + 0,0018 \cdot 4 + 0,0024 + 0,1603) = 0,1648 \text{ моль/л.}$$

Активность иона равна

$$a = f \cdot C_m,$$

где f – коэффициент активности, выражает отклонение раствора с концентрацией C_m от поведения очень разбавленного раствора, в котором отсутствует межйонное взаимодействие.

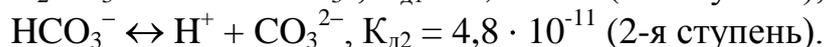
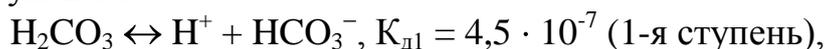
Для Na^+ коэффициент активности равен $f_{\text{Na}^+} = 0,72$.

$$a = f \cdot C_m = 0,72 \cdot 0,1570 = 0,112 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $I = 0,1648$ моль/л, $a = 0,112$ моль/л.

Пример 3. Оцените степень диссоциации α в 0,005 М и 0,05 М растворах угольной кислоты H_2CO_3 .

Решение. Угольная кислота H_2CO_3 является слабым электролитом и диссоциирует ступенчато:



Так как $K_2 \ll K_1$, то диссоциацией кислоты по 2-ой ступени можно пренебречь и рассчитать степень диссоциации α только для 1-ой ступени.

Закон разбавления Оствальда:

$$K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m,$$

где C_m – молярная концентрация электролита

$$\text{Если } \alpha \ll 1, \text{ то } K_{\text{дисс.}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_m \approx \alpha^2 \cdot C_m$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C_m}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{0,005}} = \sqrt{900 \cdot 10^{-7}} = 9,48 \cdot 10^{-3} = 0,0095.$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C_m}} = \sqrt{\frac{4,5 \cdot 10^{-7}}{0,05}} = \sqrt{90 \cdot 10^{-7}} = 30 \cdot 10^{-4} = 0,0030.$$

Как видно, с уменьшением концентрации электролита степень диссоциации возрастает.

Ответ: $\alpha_1 = 0,0095$ или 0,95%, $\alpha_2 = 0,0030$ или 0,30%.

Пример 4. Можно ли получить раствор хлорида бария, содержащий 34 г вещества в 100 г раствора: 1) при температуре 65 °С; 2) при 85 °С? Будет ли этот раствор насыщенным? Известно, что растворимость BaCl_2 при температуре 65 °С составляет 49 г в 100 г воды.

Решение. Растворимость S является количественной характеристикой равновесия осадок \leftrightarrow насыщенный раствор. По условию раствор содержит 34 г вещества в 100 г раствора, значит для его приготовления необходимо $100 - 34 = 66$ г воды. Найдем массу соли, которая содержалась бы в 100 г воды. Для этого составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 34 \text{ г BaCl}_2 - 66 \text{ г H}_2\text{O} \\ x \text{ г BaCl}_2 - 100 \text{ г H}_2\text{O}, \end{array}$$

тогда $x = \frac{34 \cdot 100}{66} = 51,5$ г, таким образом, в предполагаемом растворе должно быть 51,5 г BaCl_2 в 100 г H_2O . Полученное значение больше величины растворимости – 49 г соли в 100 г воды, поэтому раствор такой концентрации получить не удастся, однако мы сможем получить насыщенный раствор (49 г соли в 100 г воды), а избыточное количество соли останется нерастворенным (в осадке).

Ответ: получить такой раствор нельзя, мы сможем получить насыщенный раствор, а избыточное количество соли останется нерастворенным.

Пример 5. Рассчитайте растворимость сульфата серебра в 1 М растворе Na_2SO_4 и сравните с растворимостью сульфата серебра в воде.
ПР (Ag_2SO_4) = $1,6 \cdot 10^{-5}$.

Решение. 1. Найдем растворимость сульфата серебра в воде.

Запишем уравнение процесса:



Запишем выражение для произведения растворимости:

$$\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

Как видно из уравнения процесса, при диссоциации 1 моль Ag_2SO_4 образуется 2 моля ионов Ag^+ и 1 моль ионов SO_4^{2-} , следовательно, растворимость сульфата серебра равна равновесной концентрации сульфат – ионов, так как количество вещества сульфат – ионов равно количеству вещества сульфата серебра, перешедшего в раствор.

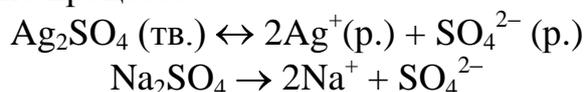
Если $[\text{SO}_4^{2-}] = S$, тогда $[\text{Ag}^+] = 2S$ и $\text{ПР} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (2S)^2 \cdot S = 4S^3$.
Выражаем S :

$$S = \sqrt[3]{\frac{ПР}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-5}}{4}} = 0,016 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, растворимость сульфата серебра в воде составляет 0,016 моль/л.

2. Рассчитаем растворимость сульфата серебра в 1 М растворе сульфата натрия.

Запишем уравнение процесса:



Запишем выражение для произведения растворимости:

$$ПР = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-5}.$$

В данном случае ионы SO_4^{2-} образуются и при растворении сульфата серебра и при диссоциации сульфата натрия, поэтому растворимость сульфата серебра не равна $[\text{SO}_4^{2-}]$, а равна $\frac{1}{2}[\text{Ag}^+]$.

Соль Na_2SO_4 диссоциирует практически полностью, поэтому $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 1$ моль/л, тогда $ПР = [\text{Ag}^+]^2 \cdot 1$, $[\text{Ag}^+] = \sqrt{ПР} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-5}} = 0,004$ моль/л и растворимость сульфата серебра в 1 М растворе сульфата натрия равна 0,002 моль/л.

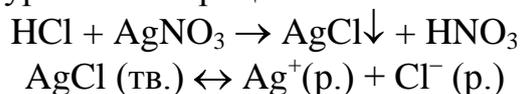
Итак, растворимость сульфата серебра в воде составляет 0,016 моль/л, а растворимость сульфата серебра в 1 М растворе сульфата натрия равна 0,002 моль/л.

Значит, растворимость вещества значительно понижается при добавлении одноименных ионов.

Ответ: растворимость сульфата серебра в воде составляет 0,016 моль/л, а растворимость сульфата серебра в 1 М растворе сульфата натрия равна 0,002 моль/л.

Пример 6. Образуется ли осадок при смешении 100 мл 0,1 М раствора HCl и 30 мл 0,05 М раствора AgNO_3 ? $ПР (\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$.

Решение. Запишем уравнение процесса



Образование осадка возможно, если произведение концентраций превышает произведение растворимости:

$$C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) > ПР.$$

Рассчитаем концентрации $C(\text{Ag}^+)$ и $C(\text{Cl}^-)$, учитывая разбавление раствора:

$$C(\text{Ag}^+) = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,05 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{(100 + 30) \cdot 10^{-3}} = 0,0115 \text{ моль/л;}$$

$$C(\text{Cl}^-) = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^{-3}}{(100 + 30) \cdot 10^{-3}} = 0,077 \text{ моль/л.}$$

Итак, $C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = 0,0115 \cdot 0,077 = 0,0008855 = 8,86 \cdot 10^{-4} > 1,78 \cdot 10^{-10}$, значит, осадок образуется.

Ответ: осадок образуется.

Упражнения и задачи

1. Определите степень диссоциации уксусной кислоты, если известно, что раствор, содержащий 0,576 г кислоты в 100 г воды, замерзает при температуре $-0,181 \text{ }^\circ\text{C}$. $K_k(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K}\cdot\text{кг}}{\text{моль}}$. Какой это электролит – сильный или слабый?

2. Определите степень диссоциации дихлоруксусной кислоты в водном растворе, в котором молярная концентрация кислоты равна 0,01 моль/л, если при 300 К этот раствор создает осмотическое давление в 43596,4 Па. Какой это электролит – сильный или слабый?

3. Составьте химические формулы электролитов, состоящих из ионов:

H^+ и ClO_4^-	NH_4^+ и OH^-	NH_4^+ и HPO_4^{2-}
H^+ и S^{2-}	Cs^+ и OH^-	Mg^{2+} и HCO_3^-
H^+ и AsO_4^{3-}	Ra^{2+} и OH^-	FeOH^{2+} и NO_3^-
H^+ и PO_3^{3-}	K^+ и CO_3^{2-}	CuOH^+ и CO_3^{2-}
H^+ и ZnO_2^{2-}	Al^{3+} и Cl^-	FeOH^{2+} и SO_4^{2-}
H^+ и PO_4^{3-}	Fe^{2+} и SO_4^{2-}	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и Cl^-
Ca^{2+} и OH^-	Fe^{3+} и SO_4^{2-}	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и SO_4^{2-}
Fe^{3+} и OH^-	Na^+ и H_2PO_4^-	FeOH^+ и NO_3^-

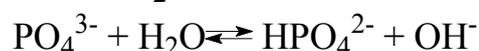
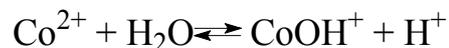
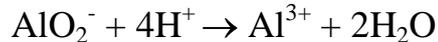
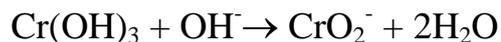
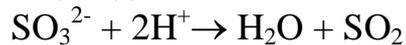
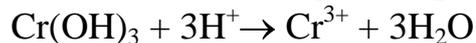
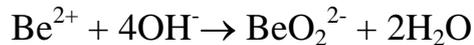
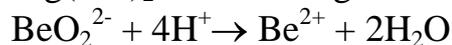
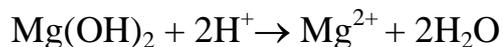
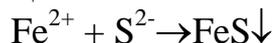
4. Напишите уравнения электролитической диссоциации следующих веществ: HNO_3 , HCN , CH_3COOH , H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, KCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, BaCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, NaHSO_4 , $\text{Mg}(\text{HSO}_4)_2$, NH_4HCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , MgOHCl , $(\text{MgOH})_2\text{SO}_4$, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$, AlOHSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $(\text{Al}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$.

5. Напишите в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной форме уравнения реакций, протекающих между веществами:

$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$	$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
$\text{CaCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$	$\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
$\text{MgCO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$	$\text{NaHCO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
$\text{AlCl}_3 + 3 \text{KOH} \rightarrow$	$\text{NaHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$
$\text{AlCl}_3 + 2 \text{KOH} \rightarrow$	р-р известковой воды
$\text{AlCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow$	$\text{FeOHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{HNO}_3 \rightarrow$	$\text{FeOHSO}_4 + \text{KOH} \rightarrow$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 2 \text{HNO}_3 \rightarrow$	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{BaCl}_2 \rightarrow$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow$	$2 \text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow$	$\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH} \rightarrow$	

избыток

6. Составьте молекулярные уравнения реакций, соответствующие сокращенным ионно-молекулярным:



7. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций между гидроксидом калия и а) дихлоридом кобальта; б) карбонатом натрия; в) дигидроксидом олова; г) дигидрофосфатом калия; д) гидроксосульфатом железа (II). В каком случае реакция не происходит?

8. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций между серной кислотой и а) гидроксидом алюминия; б) карбонатом калия; в) дигидроксосульфатом алюминия; г) гидрокарбонатом калия; д) хлоридом калия. В каком случае реакция не происходит?

9. Считая диссоциацию полной, вычислите концентрацию ионов:

а) Fe^{3+} и SO_4^{2-} в 0,1 М растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

б) H^+ в 0,002 н растворе H_2SO_4 ;

в) K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} в 0,5 М растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$;

г) OH^- в 0,05 М растворе NaOH ;

д) H^+ в 0,02 н растворе HNO_3 ;

е) OH^- в 0,001 н растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

10. Напишите выражения $K_{\text{дисс}}$ для ряда электролитов: NH_4OH , H_2S (I и II ступени), H_3PO_4 (I, II и III ступени), CH_3COOH .

11. Вычислите $K_{\text{дисс}}$ CH_3COOH , если степень диссоциации ее в 0,1 н растворе равна 1,32%.

12. Вычислите степень диссоциации HF в ее 0,3 М растворе ($K_{\text{дисс}} = 7,4 \cdot 10^{-4}$).

13. Вычислите концентрацию ионов OH^- , степень диссоциации в 0,2 н растворе NH_4OH ($K_{\text{дисс}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

14. Рассчитайте степень диссоциации в растворе с массовой долей аммиака 10%. Плотность раствора 0,96 г/мл. $pK_{\text{дисс}} = 4,76$.

15. Учитывая только первую ступень диссоциации, вычислите концентрацию ионов H^+ в 0,02 М растворе H_2CO_3 .

16. Рассчитайте активность ионов водорода в 0,0025н растворе HCl, содержащем, кроме того, 0,10 моль/л NaCl.

17. Вычислите приближенные значения коэффициентов активности ионов NO_3^- , CO_3^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ в растворе с ионной силой 0,0001.

18. Рассчитайте ионную силу раствора «Трисоль», применяемого в медицинской практике, следующего состава: NaCl – 0,5 г, KCl–0,1 г, $NaHCO_3$ –0,4 г, вода для инъекций до 100 мл.

19. Водный раствор $CuSO_4$ с массовой долей 10 % и плотностью 1,009 г/мл назначают в малых дозах для улучшения кроветворной функции. Вычислите активность ионов меди в таком растворе.

20. Рассчитайте ионную силу и коэффициент активности всех ионов в 0,002 М растворе сульфата натрия.

21. Растворимость $BaCO_3$ равна $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите:

а) концентрации ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} в моль/л и г/л;

б) произведение растворимости $BaCO_3$.

22. ПР ($CaSO_4$) = $6 \cdot 10^{-5}$. Выпадет ли осадок $CaSO_4$, если смешаны равные объемы 0,2н. растворов $CaCl_2$ и Na_2SO_4 .

Вода –слабый электролит. Ионное произведение воды

Вода, являясь весьма слабым электролитом, в очень малой степени диссоциирует на ионы:



Данный равновесный процесс описывается константой равновесия:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (1)$$

где K – константа диссоциации воды. При 22⁰С она равна $1,8 \cdot 10^{-16}$.

Так как степень диссоциации воды очень мала, то в уравнении (1) концентрацию воды $[H_2O]$ можно считать величиной постоянной

$$C_m = \frac{m}{M \cdot V(l)} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,56 \frac{\text{моль}}{\text{л}},$$

тогда $[H^+] \cdot [OH^-] = K [H_2O] = K_w$, (2)

где K_w – ионное произведение воды.

Подставляя значения K и $[H_2O]$ в уравнение (2), получим численное значение ионного произведения воды при 22⁰С.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Зависимость K_w от температуры демонстрируется следующими данными:

t, C ⁰	10	22	30	50	100
K _w	$0,36 \cdot 10^{-14}$	$1,00 \cdot 10^{-14}$	$1,89 \cdot 10^{-14}$	$5,6 \cdot 10^{-14}$	$74 \cdot 10^{-14}$

Для измерения рН существуют различные методы. Приблизительно реакцию раствора можно определить с помощью специальных реактивов, называемых *индикаторами*, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода.

Кислотно-основные индикаторы (рН-индикаторы) – органические кислоты и основания, изменение окраски которых зависит от рН среды. (таблица 1).

Таблица 1. Переход окраски индикатора

№	Индикатор	Интервал рН	Изменение окраски индикатора при возрастании рН
1	Лакмус	5,0 – 8,0	Красная → фиолетовая → синяя (розовая)
2	Метилоранж	3,1 – 4,4	Красная (розовая) → оранжево-желтая → желтая
3	Тимоловый синий	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Красная → желтая Желтая → синяя
4	Фенолфталеин	8,0 – 9,6	Бесцветная → красная (малиновая)

Значения рН некоторых наиболее известных растворов с указанием соответствующей им реакции среды: у желудочного сока рН 1,7 (сильнокислая реакция), у торфяной воды рН 4 (слабокислая), у дождевой воды рН 6 (слабокислая), у водопроводной воды рН 7,5 (слабощелочная), у крови рН 7,4 (слабощелочная), у слюны рН 6,9 (слабокислая), у слез рН 7 (нейтральная). Соки некоторых овощей и плодов имеют следующие значения рН:

Огурец	6,92	Щавель	3,74
Морковь «каротель»	6,67	Яблоки сорта	
Столовая брюква	6,27	коричное	3,70
Розовый картофель	5,92	кавказский ранет	4,64
Редька	5,32	антоновка	2,50

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте рН растворов: 1) 0,2 М НВr, 2) 0,1 М КОН.

Решение. Рассмотрим пример расчета рН без учета ионной силы раствора.

1. Уравнение диссоциации кислоты: $\text{HBr} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Br}^-$.

Диссоциация сильных электролитов практически необратима, поэтому $[\text{H}^+] = [\text{HBr}] = 0,2 \text{ М}$. По определению $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,2 = 0,7$.

$\text{pH} < 7$, среда кислая.

2. Запишем уравнение диссоциации гидроксида калия:



1 способ: Диссоциация сильных электролитов практически необратима, поэтому $[\text{OH}^-] = [\text{KOH}] = 0,1 \text{ М}$. По определению $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$, $\text{pOH} = -\lg[0,1] = -\lg 0,1 = 1$. $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$.

2 способ: Используя ионное произведение воды, найдем концентрацию ионов H^+ .

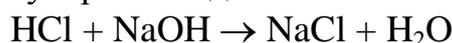
$[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-14}$, $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,1} = 10^{-13} \text{ моль/л}$. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 10^{-13} = 13$.

$\text{pH} > 7$, среда щелочная.

Ответ: 1) $\text{pH} = 0,7$. $\text{pH} < 7$, среда кислая. 2) $\text{pH} = 13$. $\text{pH} > 7$, среда щелочная.

Пример 2. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением равных объемов 0,2 М раствора HCl и 0,3 М раствора NaOH.

Решение: Запишем уравнение процесса, протекающего при смешении исходных растворов, в молекулярном виде:



и сокращенном ионном виде:



Из уравнения видно, что при $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ образуется вода и раствор будет нейтральным, т.е. $\text{pH} = 7$. Если это соотношение не выполняется, то pH раствора будет определяться концентрацией тех ионов, которые находятся в избытке в данном растворе.

HCl и NaOH являются сильными электролитами, поэтому в растворе присутствуют в виде ионов:



Из уравнений диссоциации следует, что $[\text{H}^+] = [\text{HCl}] = 0,2 \text{ М}$, $[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}] = 0,3 \text{ М}$. При смешении равных объемов растворов общий объем возрастает, поэтому концентрации ионов уменьшаются в 2 раза $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ М}$, $[\text{OH}^-] = 0,15 \text{ М}$, следовательно, pH будет определяться избытком ионов $[\text{OH}^-] = 0,15 - 0,1 = 0,05 \text{ М}$.

$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,05} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2 \cdot 10^{-13} = 12,7$.

$\text{pH} > 7$, среда щелочная

Ответ: $\text{pH} > 7$, среда щелочная.

Упражнения и задачи

1. В чем сущность ионного произведения воды?
2. Что означает понятие pH, pOH?
3. Вычислить pH раствора, если концентрация ионов OH^- равна 10^{-6} моль/л.

4. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов H^+ (моль/л) равна: а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$; в) $2,7 \cdot 10^{-10}$.

5. Вычислить рН 0,01н раствора уксусной кислоты в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

6. Вычислить рН раствора, в 1л которого содержится 0,1 г NaOH. Диссоциацию щелочи считать полной.

7. Вычислите $[H^+]$, если $[OH^-]$ равна: а) $5 \cdot 10^{-6}$; б) $3,2 \cdot 10^{-9}$. Укажите среду этих растворов.

8. Вычислите $[OH^-]$, если $[H^+]$ равна: а) $1,2 \cdot 10^{-8}$; б) $2,8 \cdot 10^{-4}$. Какой из этих растворов имеет щелочную среду?

9. Вычислите рН и рОН растворов, в которых: а) $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$; б) $[OH^-] = 4,5 \cdot 10^{-2}$.

10. Вычислите рН и рОН растворов:

а) 0,01М HNO_3 ; б) 0,0001н H_2SO_4 ; в) 0,01н KOH; г) 0,005М $Ba(OH)_2$.

11. Вычислите рН и рОН:

а) 0,1н раствора HCl ($\alpha = 92\%$) б) 0,1н раствора NaOH ($\alpha = 84\%$)

12. Вычислите $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворах, рН которых равен:

а) 3; б) 13; в) 5,4; г) 9,6

13. Смешали равные объемы: а) 0,002М KOH и 0,004М HNO_3 ; б) 0,02М HCl и 2М CH_3COOH ; в) 0,004М NaOH и 1М NH_4OH ; г) 0,01М HNO_3 и 0,004М H_2SO_4 ; д) 0,0005М NaOH и 0,0005М KOH. Рассчитайте рН полученных растворов.

14. Вычислите рН: а) 0,02М раствора NH_4OH ($K_{дисс.} = 1,8 \cdot 10^{-5}$); б) 0,02М раствора CH_3COOH ($K_{дисс.} = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

15. В 1 л раствора содержится: а) 0,56 г KOH; б) 0,0980 г H_2SO_4 . Вычислите рН.

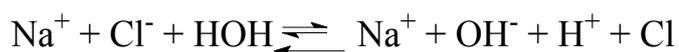
16. Вычислите рН 0,3%-го раствора HCl ($\rho \approx 1$ г/мл)

17. Вычислите рН: а) 0,05н синильной кислоты ($K_{дисс.} = 7,9 \cdot 10^{-10}$); б) 0,1н раствора гидроксида аммония ($K_{дисс.} = 1,77 \cdot 10^{-5}$).

18. Вычислите рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 моль CH_3COOH и 0,1 моль CH_3COONa (коэффициенты активности принять равными 1).

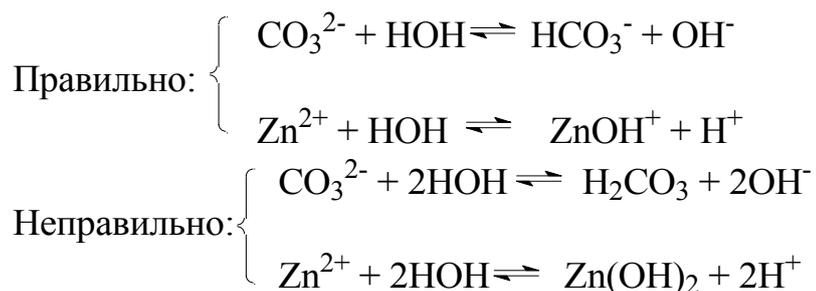
Гидролиз солей

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (кислот, оснований, кислых анионов, основных катионов) и сопровождающееся изменением рН среды, называется *гидролизом* соли. Из определения следует, что гидролизу подвергаются не все соли: если взаимодействие между ионами соли и молекулами воды не происходит, то гидролиз отсутствует:



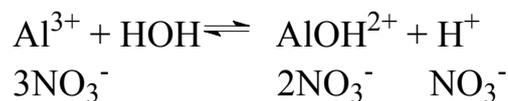
Практически идет обратная реакция - нейтрализация, с образованием слабого электролита H_2O .

В этом состоит сходство гидролиза с другими обменными реакциями электролитов - кислот, оснований, солей. Отличия реакций солей с водой от их реакций с кислотами и щелочами связаны с электролитическими особенностями воды. Как и кислоты, вода образует при диссоциации H^+ - ионы и как щелочи - OH^- - ионы. Но и те и другие присутствуют в чистой воде в очень небольшой концентрации (10^{-7} моль/л). Поэтому гидролиз ионов соли происходит, во-первых, обратимо, кроме отдельных случаев, во вторых, для многозарядных ионов - ступенчато. При составлении уравнений реакций гидролиза следует помнить, что во избежание распространенной ошибки нельзя использовать более одной молекулы воды на один ион соли:



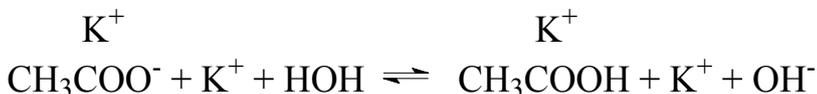
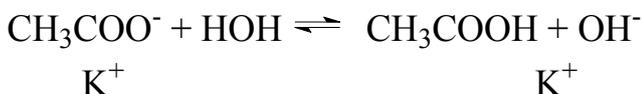
Известны три типичных случая:

1) Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуются **по катиону**, который связывает OH^- - ионы воды; в растворе накапливаются ионы водорода H^+ , и раствор приобретает кислую реакцию среды, $\text{pH} < 7$.



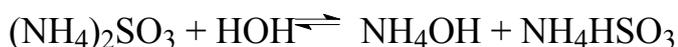
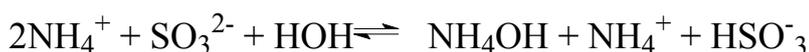
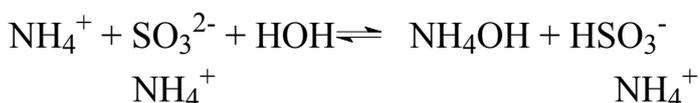
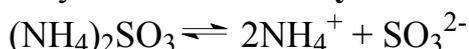
Характер гидролиза: частичный, обратимый, ступенчатый.

2) Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, гидролизуются **по аниону**, который связывает H^+ -ионы воды; в растворе накапливаются OH^- ионы, создавая щелочную среду, $pH > 7$.



Характер гидролиза: частичный, обратимый.

3) Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, гидролизуются **по катиону и по аниону**



$$K_{\text{дисс.}}(HSO_3^-) = 6,3 \cdot 10^{-8} < K_{\text{дисс.}}(NH_4OH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Анион SO_3^{2-} - гидролизуется сильнее, H^+ - ионов связывается больше, чем OH^- -ионов. Среда раствора слабощелочная.

Характер гидролиза: полный, обратимый, ступенчатый.

Количественно гидролиз характеризуют *степенью гидролиза (h) и константой гидролиза (K_г)*. Степень гидролиза - это отношение концентрации соли, подвергшейся гидролизу (C_r) к общей концентрации соли в растворе (C_m)

$$h = \frac{C_r}{C_m} \quad \text{или} \quad h = \frac{C_r}{C_m} \cdot 100\%$$

1) Для соли, гидролизующейся по аниону:



Константа равновесия, описывающая этот процесс, равна

$$K = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-] \cdot [HOH]}$$

где $[HOH] \approx C_{H_2O} = \text{const}$, так как на гидролиз соли расходуется незначительное количество воды;

Если умножить левую и правую части уравнения на $[H_2O]$, то в левой части уравнения окажутся две постоянные K и $[H_2O]$. Произведения двух постоянных называются константой гидролиза (K_r):

$$K_r = K \cdot [H_2O] = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-]}$$

Если в уравнении (6) числитель и знаменатель дроби умножить на одну и ту же величину $[H^+]$, то в числителе можно выделить ионное произведение воды:

$$K_w = [OH^-] \cdot [H^+]$$

$$K_r = \frac{[HAn] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[An^-] \cdot [H^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{дисс.кислоты}}},$$

где $K_{\text{дисс.кислоты}} = \frac{[An^-] \cdot [H^+]}{[HAn]}$.

Концентрация $[OH^-] = h \cdot C_m$, где h – степень гидролиза, которая связана с константой гидролиза уравнением

$$K_r = \frac{h^2 \cdot C_m}{1-h}.$$

Так как степень гидролиза очень мала, то $h = \sqrt{\frac{K_r}{C_m}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{дисс.кислоты}} \cdot C_m}}$.

$$[OH^-] = h \cdot C_m = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_m^2}{K_{\text{дисс.кислоты}} \cdot C_m}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_m}{K_{\text{дисс.кислоты}}}}$$

$$pH = 14 - pOH = 7 + \frac{1}{2}(pK_{\text{кисл}} + \lg C_m)$$

2) Для соли, гидролизующейся по катиону:



Константа равновесия равна

$$K = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+] \cdot [HON]}$$

Константа гидролиза в этом случае равна

$$K_2 = K \cdot [HON] = \frac{[KtOH] \cdot [H^+]}{[Kt^+]} = \frac{[KtOH] \cdot [H^+] \cdot [OH^-]}{[Kt^+] \cdot [OH^-]} = \frac{K_w}{K_{\text{диссоц}}},$$

Где $K_{\text{диссоц}} = \frac{[Kt^+] \cdot [OH^-]}{[KtOH]}$

Концентрация H^+ равна $[H^+] = h \cdot C_m$

$$h = \sqrt{\frac{K_2}{C_m}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{диссоц}} \cdot C_m}},$$

$$[H^+] = h \cdot C_M = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_M^2}{K_{диссоц} \cdot C_M}} = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_M}{K_{диссоц}}}$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2}(pK_{осн} + \lg C_M)$$

Числовые значения констант диссоциации кислых анионов и основных катионов значительно меньше констант диссоциации соответствующих кислот и оснований. Поэтому гидролиз идет преимущественно по I ступени:



$$h_1 = \sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot K_{HCO_3^-}}} = \sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}}}$$

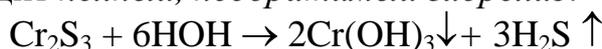


$$h_{11} = \sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot K_{H_2CO_3}}} = \sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}}}$$

$$\frac{h_1}{h_{11}} = \frac{\sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot 4,7 \cdot 10^{-11}}}}{\sqrt{\frac{K_w}{C_M \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}}}} \approx 100$$

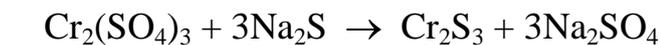
Гидролиз аниона CO_3^{2-} по первой ступени превышает гидролиз по второй ступени примерно в 100 раз.

Соли третьего типа гидролизуются наиболее сильно. Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимы, или неустойчивы и разлагаются с образованием летучих продуктов, то происходит *полный, необратимый гидролиз*:

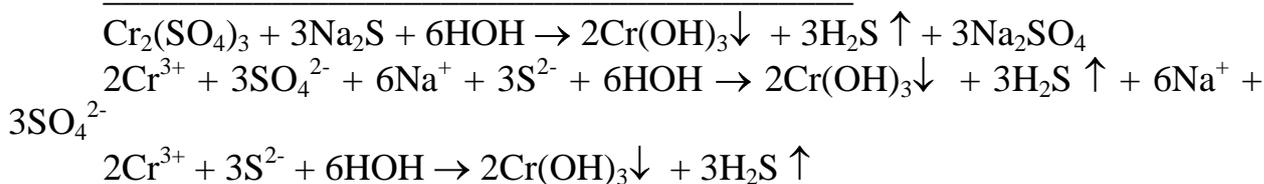


По этой причине не могут быть получены в водных растворах такие соли, как Cr_2S_3 , Al_2S_3 , $Al_2(CO_3)_3$, $Fe_2(CO_3)_3$, $Cr_2(CO_3)_3$ и др.

Пример:



+



Совместное присутствие ионов Cr^{3+} и S^{2-} усиливает их гидролиз, в результате вместо сульфида хрома образуются гидроксид хрома и сероводород, что может быть легко доказано экспериментально.

Упражнения и задачи

1. В чем состоят и чем обусловлены особенности реакций гидролиза солей?

2. Приведите по 2 примера солей, при гидролизе которых создается: а) кислая среда; б) щелочная среда. Напишите уравнения реакций происходящего гидролиза.

3. Имеются растворы солей NaCl , BaCl_2 , CuCl_2 , AlCl_3 . В каких растворах концентрация ионов H^+ равна концентрации OH^- . Ответ поясните.

4. Можно ли с помощью рН-метра отличить водный раствор KCl от водного раствора NH_4Cl ?

5. Можно ли, пользуясь фенолфталеином, отличить водный раствор Na_2SO_3 от водного раствора Na_2SO_4 ? Ответ поясните.

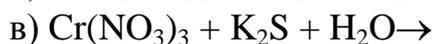
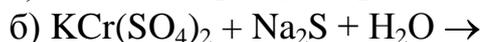
6. Почему при растворении ряда солей в воде, например SnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ раствор подкисляют? Ответ подтвердите соответствующими рассуждениями и уравнениями реакций.

7. На примерах гидролиза солей Na_3PO_4 , FeCl_3 объясните ступенчатое протекание процесса при нагревании или разбавлении растворов. Составьте уравнения реакций.

8. В растворах каких солей индикатор метилоранж окрасится в розовый цвет: KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$? Ответ поясните соответствующими уравнениями и рассуждениями. Приведите по 2 примера солей, гидролизующихся полностью: а) обратимо; б) необратимо. Напишите уравнения реакций.

9. Исходя из значений констант диссоциации соответствующих кислот и оснований, укажите реакцию водных растворов следующих солей: NH_4CN , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4NO_2 .

10. Закончите уравнения реакций в молекулярной форме, составьте полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения:



11. Количественная характеристика реакций гидролиза солей. Приведите математические выражения для константы гидролиза (K_r), степени гидролиза (h), их взаимной связи.

12. От каких факторов зависит степень гидролиза солей? Каким образом можно усилить гидролиз? Ответ поясните, используя соответствующие математические выражения.

13. Какая из двух солей сильнее гидролизуется:

а) NH_4NO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$? б) Na_2S или NaCH_3COO ?

в) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$; г) $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$? Дайте обоснованный ответ.

14. Добавление каких из перечисленных ниже реагентов к раствору AlCl_3 усилит гидролиз соли:

а) HCl ; б) NaOH ; в) MgCl_2 ; г) Na_2CO_3 ; д) NH_4Cl ; е) Zn ; ж) H_2O .

15. На примере гидролиза иона CO_3^{2-} , поясните, почему первая степень гидролиза значительно преобладает над второй?

16. Выведите формулы расчета $[\text{H}^+]$, pH для водных растворов солей (концентрация растворов не менее 0,01М), гидролизующихся:

а) по катиону; б) по аниону.

17. Используя справочные данные, рассчитайте константу гидролиза соли CH_3COONa в 0,1М растворе.

18. Используя справочные данные, рассчитайте степень гидролиза соли CH_3COONa в 0,01М раствора.

19. Вычислите pH: а) 0,01М; б) 0,001М раствора Na_2CO_3 . При расчете учитывайте только первую степень гидролиза.

20. Учитывая только первую степень гидролиза, вычислите pH 0,1М раствора CuCl_2 ($K_{\text{CuOH}^+} = 3,4 \cdot 10^{-7}$).

21. pH водного раствора NH_4Cl равен 5. Составьте уравнение реакции гидролиза и рассчитайте исходную концентрацию раствора.

Контрольные задания

Задание 1. Ионные уравнения

1 - 16. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций в растворах между:

1. BeSO_4 и KOH (избыток)

2. NH_4Cl и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (при нагревании)

3. AgNO_3 и K_2CrO_4

4. $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и NaOH

5. MgCO_3 и HCl

6. $\text{FeOH}(\text{NO}_3)_2$ и KOH

7. K_2CO_3 и BaCl_2

8. Na_2HPO_4 и NaOH

9. $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ и H_2SO_4

10. CoSO_4 и KOH

11. $\text{Al}(\text{OH})_3$ и KOH

12. SO_2 и KOH

13. NaHCO_3 и NaOH

14. Na_3PO_4 и MgCl_2

15. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и NaOH

16. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и HNO_3

17 - 30. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

17. $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 2\text{H}^+$

18. $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{BeO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

19. $\text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

20. $\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$

21. $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

22. $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS}$

23. $\text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

24. $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

25. $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$

26. $S^{2-} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$
 27. $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 28. $\text{NH}_4^+ + \text{S}^{2-} + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{HS}^-$
 29. $\text{CrO}_2^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
 30. $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$

Многовариантные задачи

1. Из четырех веществ вашего варианта (столбцы 1-4) выберите сильные и слабые электролиты и составьте уравнения диссоциации их в водном растворе.

2. В столбце 1а даны молярные концентрации для растворов электролитов из столбца 1. Зная молярную концентрацию своего раствора, определите эквивалентную концентрацию, моляльную концентрацию, молярную долю, массовую долю вещества, титр раствора, принимая его плотность равной 1 г/мл.

3. Рассчитайте рН растворов электролитов из столбцов 1 и 2 для соответствующих концентраций, данных в столбцах 1а и 2а. Для раствора сильного электролита определите ионную силу раствора и активность катионов и анионов. Для растворов слабого электролита рассчитайте степень диссоциации по строгой и приближенной формуле закона разбавления Оствальда и сделайте вывод по полученным значениям. Напишите выражения для констант диссоциации слабого электролита по всем возможным ступеням.

4. В столбце 3 приведены малорастворимые электролиты. Напишите выражение для ПР малорастворимого электролита вашего варианта. Определите, можно ли приготовить раствор этого электролита молярной концентрации, указанной в столбце 3а. Оцените, в каком объеме воды можно растворить 0,5 г данного малорастворимого вещества.

5. Напишите уравнение гидролиза соли, данной в столбце 4, по всем возможным ступеням и выражение для констант гидролиза по этим ступеням. Оцените, используя справочные данные, значения констант гидролиза для отдельных стадий. Сделайте вывод по полученным значениям.

6. Рассчитайте рН раствора соли из столбца 4, для концентрации, указанной в столбце 4а, учитывая только первую степень гидролиза. Укажите реакцию среды раствора. Определите, как будет изменяться рН раствора при нагревании и почему?

Необходимые сведения приведены в таблице ПЗ, П5.

№ п/п	Вещество				Концентрация вещества			
	1	2	3	4	1а	2а	3а	4а
1	CsOH	H ₂ C ₂ O ₄	SrSO ₄	Na ₂ SO ₃	0,002	0,01	5·10 ⁻⁵	0,03
2	HBr	HOBr	AgI	Na ₃ BO ₃	0,002	0,04	5·10 ⁻⁵	0,02
3	Sr(OH) ₂	H ₃ BO ₃	MnS	K ₂ S	0,003	0,002	5·10 ⁻⁵	0,04
4	RbOH	CH ₃ COOH	PbI ₂	Pb(NO ₃) ₂	0,004	0,08	5·10 ⁻⁵	0,06
5	Ca(OH) ₂	HCOOH	PbCl ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,001	0,06	5·10 ⁻⁶	0,02
6	H ₂ SO ₄	NH ₄ OH	BaCrO ₄	NaNO ₂	0,008	0,08	5·10 ⁻⁶	0,03
7	LiOH	H ₃ PO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	HCOOLi	0,005	0,02	5·10 ⁻⁶	0,009
8	HI	H ₂ SO ₃	CaCO ₃	Na ₂ SiO ₃	0,003	0,01	5·10 ⁻⁶	0,07
9	Ba(OH) ₂	HCN	CaSO ₄	K ₂ SO ₃	0,008	0,005	5·10 ⁻³	0,08
10	HClO ₄	NH ₄ OH	MgCO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,005	0,07	5·10 ⁻³	0,05
11	HCl	H ₂ Se	Ag ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	0,002	0,002	5·10 ⁻³	0,04
12	NaOH	H ₂ SiO ₃	BaSO ₄	FeCl ₂	0,004	0,008	1·10 ⁻⁵	0,03
13	KOH	HNO ₂	Ag ₂ CrO ₄	Ba(NO ₂) ₂	0,006	0,02	1·10 ⁻⁶	0,05
14	HNO ₃	HAIO ₂	FeS	KNO ₂	0,002	0,007	1·10 ⁻⁵	0,02
15	HClO ₄	HOCl	NiS	Ca(NO ₂) ₂	0,03	0,009	1·10 ⁻⁶	0,02
16	LiOH	H ₂ CO ₃	Ag ₃ PO ₄	Na ₂ S	0,04	0,02	1·10 ⁻⁶	0,03
17	Sr(OH) ₂	H ₂ SeO ₃	ZnS	AlCl ₃	0,005	0,007	1·10 ⁻⁶	0,04
18	HI	HF	CaF ₂	K ₂ CO ₃	0,03	0,04	1·10 ⁻⁵	0,05
19	KOH	H ₂ S	BaCO ₃	NH ₄ Cl	0,07	0,01	1·10 ⁻⁶	0,06
20	Ba(OH) ₂	H ₃ PO ₄	PbSO ₄	CrCl ₃	0,007	0,06	1·10 ⁻⁴	0,08
21	CsOH	H ₂ SO ₃	Ag ₂ SO ₄	ZnCl ₂	0,005	0,06	1·10 ⁻⁴	0,03
22	Ca(OH) ₂	HCN	Ag ₂ S	NiSO ₄	0,002	0,006	1·10 ⁻⁴	0,09
23	H ₂ SO ₄	HAIO ₂	CdS	NaCl	0,006	0,008	2·10 ⁻⁴	0,008
24	HBr	HNO ₂	PbCO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,02	0,07	2·10 ⁻⁴	0,05
25	RbOH	HF	AgCl	(NH ₄) ₂ SO ₄	0,007	0,02	2·10 ⁻⁴	0,009
26	NaOH	HOCl	SrSO ₄	Na ₂ SO ₃	0,009	0,007	2·10 ⁻³	0,005
27	LiOH	H ₃ BO ₃	AgI	CuSO ₄	0,006	0,02	7·10 ⁻³	0,09
28	HCl	H ₂ TeO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	K ₂ Se	0,002	0,003	7·10 ⁻⁴	0,008
29	HClO ₄	H ₂ Te	AgBr	Na ₂ Te	0,007	0,006	4·10 ⁻⁴	0,06
30	HNO ₃	NH ₄ OH	PbCl ₂	KCN	0,04	0,009	5·10 ⁻⁴	0,07

Строение атома.

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Квантово – механические представления строения атома.

Атом состоит из ядра и электронной оболочки. В соответствии с квантово – механическими представлениями невозможно точно определить энергию и положение электрона в атоме, поэтому в квантово – механической модели атома используют вероятностный подход для характеристики положения электрона. Вероятность нахождения электрона в определенной плоскости пространства описывается волновой функцией ψ , которая характеризует амплитуду волны, как функцию координат электрона и зависит от трех пространственных координат. Таким образом, область

пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона, называется орбиталью. Электрон несет отрицательный заряд, поэтому орбиталь представляет собой определенное распределение заряда, которое получило название электронного облака.

Квантовые числа.

Для характеристики поведения электрона в атоме введены квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное и спиновое.

Главное квантовое число n определяет энергию и размеры электронных орбиталей, число подуровней на энергетическом уровне, максимальное число электронов на данном уровне ($N_e = 2n^2$), а также номер периода в периодической системе, где находится элемент. Оно принимает значения 1, 2, 3, 4, 5, и характеризует энергетический уровень. Чем больше n , тем выше энергия.

Орбитальное квантовое число l определяют форму атомной орбитали и характеризует энергетические подуровни. Оно принимает значения от 0 до $n - 1$. Если $n = 0$, то электроны называются s – электронами, а орбиталь имеет сферическую форму. Если $n = 1$, то электроны называются p – электронами, а орбиталь принимает форму гантели или восьмерки. Если $n = 2$, то электроны называются d – электронами, а орбиталь принимает более сложную форму. (рис.2)

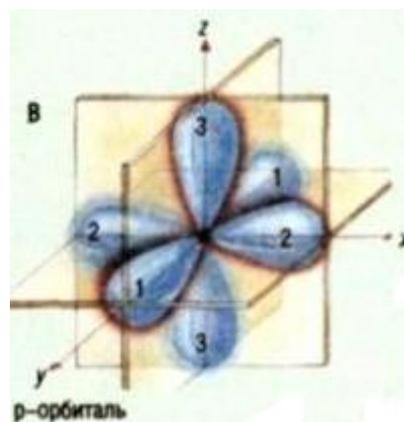
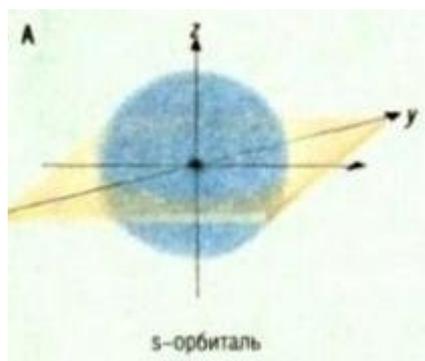
На одном и том же энергетическом уровне энергия подуровней меняется следующим образом: $E_s < E_p < E_d < E_f$

На первом энергетическом уровне ($n = 1$) один s – подуровень.

На втором ($n = 2$) – два: s – подуровень, p – подуровень.

На третьем ($n = 3$) – три: s – подуровень, p – подуровень, d – подуровень.

На четвертом ($n = 4$) – четыре: s – подуровень, p – подуровень, d – подуровень, f – подуровень (таблица 2).



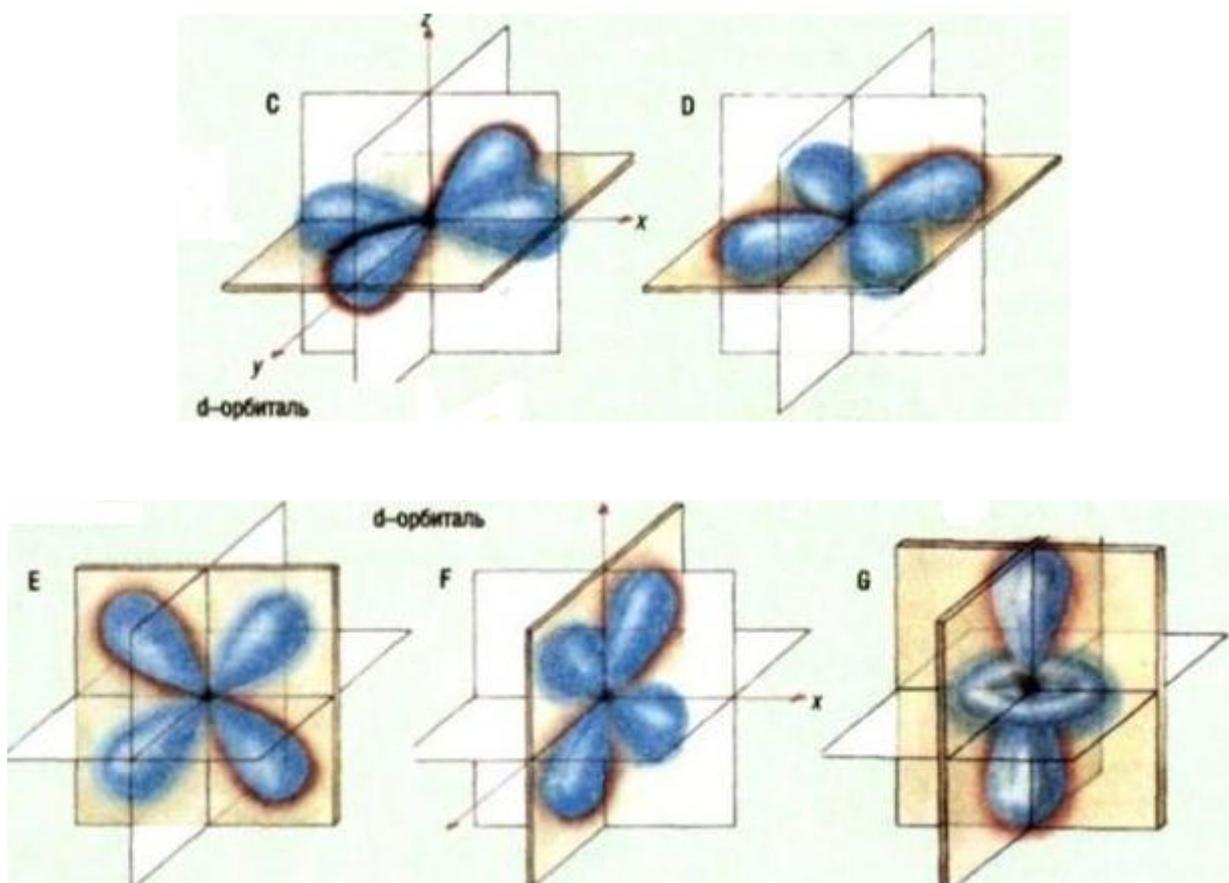


Рисунок 2. Формы атомных орбиталей.

Магнитное квантовое число m_l характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Под воздействием внешнего магнитного поля происходит расщепление энергии подуровней. Магнитное квантовое число принимает целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая ноль. Соответственно, на

s – подуровне имеется одна орбиталь ($m_l = 0$),

p – подуровне – три орбитали ($m_l = -1, 0, +1$),

d – подуровне – пять орбиталей ($m_l = -2, -1, 0, 1, 2$) (таблица 3).

Итак, атомная орбиталь (АО) может характеризоваться тремя квантовыми числами n, l, m_l .

Кроме того, каждый электрон характеризуется собственным механическим моментом движения, который получил название спина. Спиновое квантовое число m_s имеет только два значения $+1/2$ (\uparrow) и $-1/2$ (\downarrow).

При составлении электронных конфигураций многоэлектронных атомов учитывают: принцип минимальной энергии, принцип Паули, правило Гунда и Клечковского.

Принцип минимальной энергии: электроны в основном состоянии заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбитали.

Правило В. Клечковского (1954): Увеличение энергии и соответственно заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы квантовых

чисел $n + 1$, а при равной сумме $n + 1$ в порядке возрастания числа n . Соответственно этому правилу подуровни выстраиваются в следующий ряд:
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s$
 В графическом виде правило Клечковского выглядит так (рис.3):

	Орбитальное квантовое число l				
	0	1	2	3	4
1	1 s				
2	2 s	2 p			
3	3 s	3 p	3 d		
4	4 s	4 p	4 d	4 f	
5	5 s	5 p	5 d	5 f	5 g
6	6 s	6 p	6 d	6 f	6 g
7	7 s	7 p			

Сумма (n+l)

Порядок заполнения

Рисунок 3. Правило Клечковского в графическом виде.

Принцип запрета Паули (1925): В атоме не может быть двух электронов, обладающих одинаковым набором квантовых чисел n, l, m, m_s (таблица 4)

Правило Гунда: Электроны заполняют орбитали таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным (рис.3).

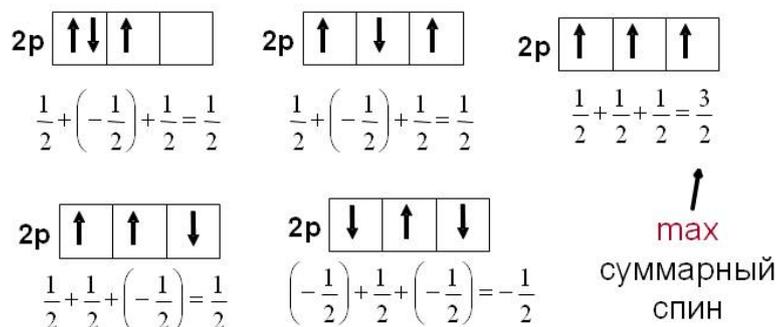


Рисунок 3. Правило Гунда.

В таблицах 2 – 4 приведены основные сведения по строению атома.

Периодический закон Д.И. Менделеева (1869): свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов.

Наглядным выражением закона служит периодическая система элементов Д. И. Менделеева, которая состоит из периодов, групп, подгрупп, триад и семейств.

Период – горизонтальный ряд элементов, расположенный в порядке возрастания атомных масс и характеризующихся определенным заполнением определенного энергетического уровня. В этом ряду свойства элементов закономерно изменяются от типично металлических до типично неметаллических. Период заканчивается инертным газом.

Группа – вертикальный ряд элементов, имеющих одинаковое число валентных электронов, одинаковую высшую степень окисления и сходных по своим свойствам (вертикальная аналогия). Группы подразделяются на главные и побочные подгруппы.

Закономерности элементов и соединений.

В периодической системе наблюдается ряд закономерностей, связанных с возрастанием порядкового номера в периоде, группе, подгруппе, по диагонали. В частности, по главной диагонали от франция к фтору наблюдается наиболее резкое изменение свойств элементов от металлических и восстановительных к неметаллическим и окислительным. Другая диагональ: Be, Al (Ge, As), (Sn, Sb, Te), At – объединяют амфотерные металлы.

Строение атома элемента зависит от его порядкового номера (в периоде – слева направо, в группе – сверху вниз):

1. Число протонов и нейтронов в ядре возрастает в периоде, группе. Причем число нейтронов растет быстрее.
2. Общее число электронов возрастает в периоде, группе.
3. Число электронов на внешнем валентном уровне увеличивается в периоде (в малых периодах) и не меняется в группе.
4. Число энергетических уровней возрастает в группе и не меняется в периоде (таблица 5).

Таблица 2. Связь между главным и орбитальным квантовым числами. Число подуровней на уровне.

№ энергетического уровня	1	2	3	4	...	n
Главное квантовое число n	1	2	3	4	...	n
Орбитальное квантовое число l	0	0,1	0,1,2	0,1,2,3	...	0,1,2...(n-1)
Подуровни	s	s,p	s,p,d	s,p,d,f	...	
Число подуровней на уровне	1	2	3	4	...	n

Вывод: число подуровней на уровне равно номеру энергетического уровня, равно числовому значению главного квантового числа **n**.

Таблица 3. Связь между орбитальным и магнитными квантовыми числами. Число орбиталей на подуровне.

Значения l	0	1	2	3	...	(n-1)
Подуровни	s	p	d	f		
Значение m_l	0	-1,0,+1	-2,-1,0,+1,+2	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3		
Орбитали	—	---	-----	-----		
Число орбиталей на подуровне	1	3	5	7	...	(2l+1)

Таблица 4. Число орбиталей и максимальное число электронов на энергетическом уровне

Уровни	Подуровни	Число орбиталей	Число электронов	Электронная конфигурация завершенного подуровня
1	s	$1=1^2$	$2 \cdot 1^2=2$	s^2
2	s + p	$1+3=4=2^2$	$2 \cdot 2^2=8$	$s^2 p^6$
3	s + p + d	$1+3+5=9=3^2$	$2 \cdot 3^2=18$	$s^2 p^6 d^{10}$
4	s + p + d + f	$1+3+5+7=16=4^2$	$2 \cdot 4^2=32$	$s^2 p^6 d^{10} f^{14}$
...
		n^2	$2n^2$	
		$(2l+1)$	$2(2l+1)$	

Таблица 5. Физический смысл порядкового номера элемента, номера периода, электронного семейства, числа элементов в семействе, деления элементов на подгруппы

№ п/п	В таблице ПС	В атоме	Связь с квантовыми числами
1	Порядковый номер элемента Z	Число электронов $N\bar{e}$ и число протонов Np^+	
2	Номер периода	Число энергетических уровней	Главное квантовое число n
3	Электронное семейство элементов: s- p- d- f-	Заполняется электронами подуровень s- p- d- f-	Орбитальное квантовое число l 0 1 2 3
4	Количество элементов в семействе: s – 2 p – 6 d – 10 f – 14	Максимальное количество \bar{e} на подуровне: $\left. \begin{array}{l} s-2 \rightarrow s^2 \\ p-6 \rightarrow p^6 \\ d-10 \rightarrow p^{10} \\ f-14 \rightarrow f^{14} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{электронная} \\ \text{конфигурация} \\ \text{завершенного} \\ \text{подуровня} \end{array}$	Сочетание числовых значений l, m_l, m_s $N\bar{e}_{l,\max} = 2(2l+1)$
5	Главные подгруппы: s-элементы p-элементы	Заполняется внешний энергетический уровень ($n=N$ периода): $\left. \begin{array}{l} ns - \text{подуровень} \\ np - \text{подуровень} \end{array} \right\} \text{число } \bar{e}\text{-нов на внешнем уровне равно } \text{№ группы}$	
6	Побочные подгруппы: d-элементы f-элементы	Заполняются внутренние энергетические уровни: $\left. \begin{array}{l} (n-1)d - \text{подуровень} \\ (n-2)f - \text{подуровень} \end{array} \right\} \text{число } \bar{e}\text{-нов на внешнем уровне может быть } 2, 1, 0 \text{ (см. проскок } \bar{e}\text{-на)}$	

Свойства атома элемента с ростом его порядкового номера тоже меняются:

1. Размер и заряд ядра увеличивается в периоде и группе.
2. Размер атома уменьшается в периоде, растет в группе.
3. Потенциал ионизации (энергия, затрачиваемая на удаление одного электрона из атома или иона) возрастает в периоде, уменьшается в группе.
4. Сродство к электрону (энергия, выделяющаяся (или поглощающаяся) при присоединении одного электрона к атому) увеличивается в периоде, уменьшается в группе.
5. Восстановительная способность элемента уменьшается в периоде, растет в группе, а окислительная способность – наоборот.
6. Электроотрицательность увеличивается в периоде и уменьшается в группе (таблица Пб).
7. Металличность уменьшается в периоде, растет в группе, неметалличность – наоборот.

С ростом порядкового номера элемента связаны закономерности соединений:

1. Способность к образованию оксидов уменьшается в периоде, возрастает в группе (в главной подгруппе).
2. Свойства оксидов и гидроксидов в периодах изменяются от основных к амфотерным и далее к кислотным, в главных подгруппах – наоборот.
3. Высшая степень окисления элемента в оксиде возрастает в периоде, постоянна в группе.
4. Способность к образованию гидридов возрастает в периоде, уменьшается в группе.
5. Высшая валентность элемента в гидриде проходит через максимум в периоде, не изменяется в группе.
6. Способность к проявлению высшей степени окисления атома в соединении возрастает в группе.
7. Способность элементов к комплексообразованию возрастает в группе.
8. Распространенность элемента в природе, как правило, уменьшается с ростом его порядкового номера.

Руководствуясь положением элемента в периодической системе, можно охарактеризовать состав и строение элемента, а также состав и свойства образуемых элементом веществ.

Алгоритм характеристики элемента по положению его в периодической системе.

- 1) Электронная формула атома элемента;
- 2) Учитывая номер периода, тип подгруппы и число электронов на внешнем уровне, определить металличность элемента;
- 3) Написать электронно-структурные формулы валентного уровня атома элемента в нормальном и возбужденном состояниях;

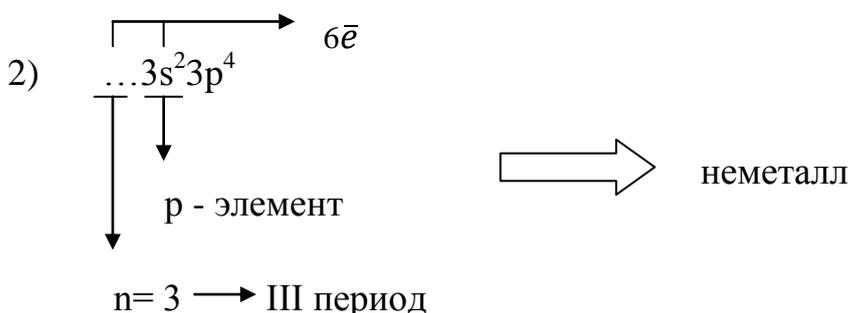
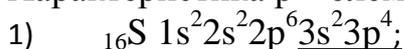
4) Определить значения отрицательной и положительной степеней окисления для p-элементов, значения высшей и низшей положительных степеней окисления для d – элементов, значение положительной степени окисления для s – элементов;

5) Привести химическую формулу водородного соединения, дать название;

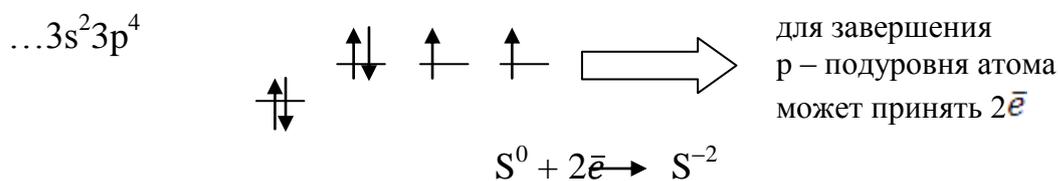
6) Привести химическую формулу оксидов и соответствующие им формулы гидроксидов с указанием их химического характера (кислотный, основной и амфотерный), назвать вещества;

7) Привести химические формулы некоторых солей и назвать их.

Характеристика p – элемента серы:

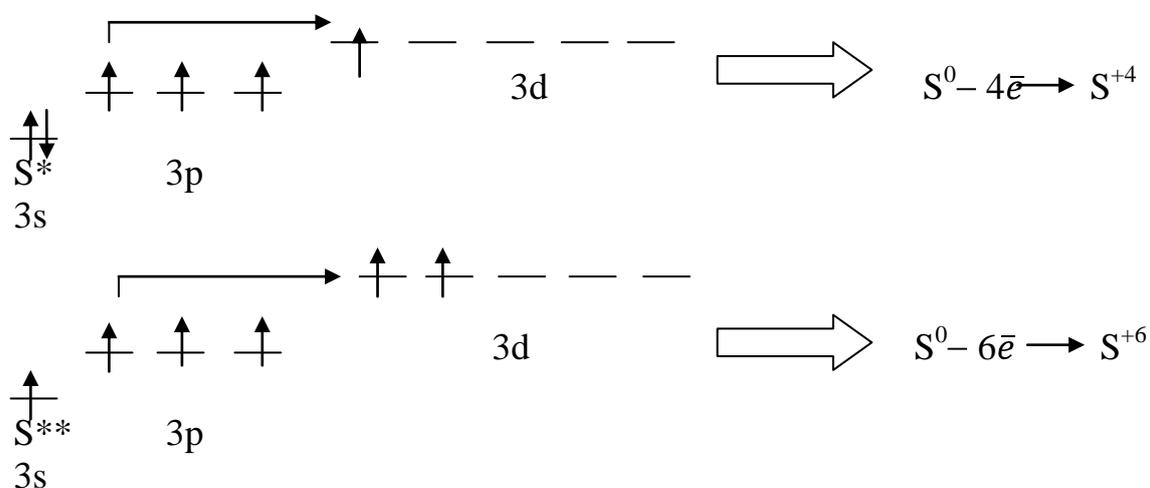


3) Нормальное состояние:



Отрицательную степень окисления (-2) сера проявляет в соединениях с менее электроотрицательными элементами (H, Me, P...)

4) Возбужденные состояния:



Положительные значения степеней окисления (+4 и +6) сера проявляет в соединениях с более электроотрицательными элементами (O, F, Cl...).

5) $S^{-2} \rightarrow H_2S^{-2}$ – сероводород, газообразное соединение, водный раствор сероводорода является слабой кислотой ($\alpha < 2\%$). Соли сероводородной кислоты называются сульфидами K_2S .

6) $S^{+4} \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow$ соли - сульфиты
диоксид серы сернистая кислота
кислотный оксид

K_2SO_3 – сульфит калия

7) $S^{+6} \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow$ соли - сульфаты
триоксид серы серная кислота
кислотный оксид

$CuSO_4$ – сульфат меди (II)

Открытие Периодического закона и создание Периодической системы определили развитие химии и других наук на много лет вперед. Этот закон имеет значение для понимания мира, его явлений и закономерностей.

Примеры решения задач

Пример 1. Имеется ли d – подуровень на втором энергетическом уровне?

Решение: Нет, так как для d – подуровня $l = 2$, что возможно только для значений $n \geq 3$.

Ответ: нет.

Пример 2. Почему число атомных орбиталей (АО) на втором энергетическом уровне равно четырем?

Решение: Каждая АО характеризуется тремя значениями квантовых чисел: n , l , m_l . Второй энергетический уровень имеет два подуровня: $l = 0$, $l = 1$. При $l = 0$ имеется единственное значение $m_l = 0$ (одна АО), а при $l = 1$ имеется три значения $m_l = -1, 0, +1$ (три АО), следовательно, общее число АО на втором энергетическом уровне равно четырем.

Ответ: потому что m_l принимает четыре значения.

Пример 3. Каково максимальное число ориентаций f – орбиталей в пространстве?

Решение: Так как при $l = 3$ (f – подуровень) имеется семь значений квантового числа $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$, характеризующих ориентацию электронных облаков в пространстве, то число ориентаций f – орбиталей равно семи.

Ответ: число ориентаций f – орбиталей равно семи.

Пример 4. Покажите графически распределение электронов в атомах конфигурацией d^4 в основном состоянии. Определите суммарное значение m_s всех четырех электронов.

Решение: по правилу Гунда электроны заполняют орбитали таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным, поэтому распределение электронов в атомах конфигурацией d^4 в основном состоянии происходит так:



Суммарное значение m_s всех четырех электронов равно

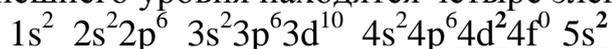
$$\Sigma m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 2$$

Ответ: $\Sigma m_s = 2$.

Пример 5. Почему элементы с порядковым номером 40 и 50 расположены в одном периоде, одной группе, но в разных подгруппах?

Решение: Для ответа на данный вопрос необходимо записать электронные конфигурации каждого атома.

Элемент с порядковым номером 40 – Zr – цирконий расположен в пятом периоде и четвертой побочной подгруппе. Это значит, что 40 электронов располагаются на пяти энергетических уровнях и на d – орбитали предвнешнего уровня и s – орбитали внешнего уровня находятся четыре электрона:



Формирующий электрон (электрон, последний заполняющий атомную орбиталь) в данном случае находится на $4d$ – подуровне. Это следует из правила Клечковского.

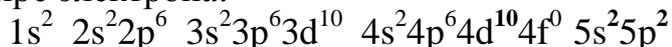
$4d^2$



Формирующий электрон

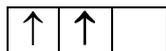
Поэтому Zr относится к d – элементам.

Элемент с порядковым номером 50 – Sn – олово расположен в пятом периоде и четвертой главной подгруппе. Это значит, что 50 электронов располагаются на пяти энергетических уровнях и на внешнем энергетическом уровне находятся четыре электрона:



Формирующий электрон (электрон, последний заполняющий атомную орбиталь) в данном случае находится на $5p$ – подуровне.

$5p^2$



Формирующий электрон

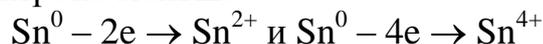
Поэтому Sn относится к p – элементам.

Так как Zr относится к d – элементам, а Sn относится к p – элементам, то Zr расположен в IVB (побочной) группе, а Sn – в IVA (главной) группе.

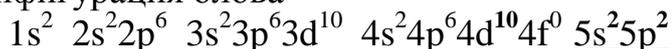
Ответ: так как Zr относится к d – элементам, а Sn относится к p – элементам, то Zr расположен в IVB (побочной) группе, а Sn – в IVA (главной) группе.

Пример 6. Запишите электронную конфигурацию ионов Sn^{2+} и Sn^{4+} . Как соотносятся энергии ионизации у этих ионов и их радиусы?

Решение: Двухзарядный ион Sn^{2+} и четырехзарядный ион Sn^{4+} должны иметь на два и четыре электрона меньше:

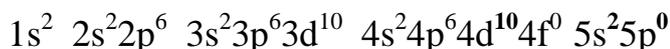


Электронная конфигурация олова

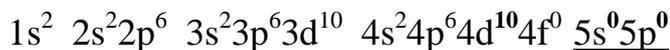


При ионизации электроны удаляются именно с внешнего уровня, где они наиболее удалены от ядра атома.

Для Sn^{2+}



Для Sn^{4+}



При удалении электронов от ядра в процессе ионизации необходимо затратить энергию ионизации, тем большую, чем больше заряд иона. Поэтому энергии ионизации соотносятся как $I_2 < I_4$.

Удаление электронов из нейтрального ядра при образовании положительных ионов уменьшает их радиусы из – за уменьшения электронной плотности и большего притяжения оставшихся электронов к ядру. По табличным данным радиус атома олова

$$r(\text{Sn}) = 0,158 \text{ нм}, r(\text{Sn}^{2+}) = 0,102 \text{ нм}, r(\text{Sn}^{4+}) = 0,067 \text{ нм}.$$

Ответ: $I_2 < I_4, r(\text{Sn}^{2+}) > r(\text{Sn}^{4+})$.

Контрольные задания

Задание 1.Строение атома и периодическая система

Ответьте на вопрос, соответствующий вашему варианту.

1. Какие значения принимает орбитальное квантовое число на первом, втором, третьем, четвертом энергетическом уровне? Сколько подуровней включает каждый из этих уровней? Какой формулой определяется число подуровней на уровне?

2. Какие значения принимает магнитное квантовое число, если орбитальное равно: а) 0; б) 1?

3. Какие значения принимает магнитное квантовое число: а) на d -подуровне, б) на f -подуровне? Какой формулой определяется число орбиталей на подуровне? Сколько орбиталей соответствует: а) s -состоянию; б) p -состоянию; в) d -состоянию; г) f -состоянию?

4. Чему равен суммарный спин, когда f -подуровень заполняют: а) 3 электрона; б) 7 электронов; в) 10 электронов; г) 14 электронов?

5. Напишите возможные значения всех квантовых чисел для: а) s -подуровня; б) f -подуровня.

6. Среди приведенных ниже электронных конфигураций укажите невозможные и объясните причину невозможности их реализации:

а) $1p^3$, б) $2s^2$, в) $2d^2$, г) $5d^5$, д) $3p^7$, е) $3f^7$,
ж) $4f^7$, з) $5f^{14}$, и) $5s^3$, к) $4s^1$

7. Какие орбитали атома заполняются раньше: а) $4s$ - или $3d$ -, б) $6d$ - или $4f$ -? Какой подуровень заполняется в атомах после подуровня: а) $5p$ -, б) $5d$ -, в) $4f$? Дайте обоснованные ответы.

8. Энергетическое состояние внешних электронов описывается значением квантовых чисел: $n=3$, $l=0$, $m_l=0$. Сколько таких электронов может быть? Составьте их электронные формулы. Атомы каких элементов имеют такие электроны?

9. Напишите значения m_l для электронов, у которых $n=4$, $l=3$. Сколько таких электронов может быть? Атомы каких элементов имеют такие электроны? К какому электронному семейству они относятся? К какому периоду принадлежат?

10. У элементов каких периодов электроны внешнего слоя характеризуются значением $(n+1)=5$.

11. Укажите порядковый номер элемента, у которого впервые начинает заполняться: а) s -, б) p -, в) d -, г) f -, д) $5s$ -, е) $5p$ -, ж) $5d$ -, з) $5f$ -подуровень?

12. Проскок электрона – что это? Приведите примеры.

13. Приведите примеры элементов, атомы которых содержат: а) наибольшее число неспаренных p -, d -, f -электронов; б) наименьшее число неспаренных p -, d -, f -электронов. Ответы подтвердите графической схемой заполнения электронами названных подуровней.

14. Конфигурация валентных электронов описывается формулой:

а) $\dots 3s^2 3p^3$, б) $\dots 3d^2 4s^2$, в) $\dots 4d^{10} 5s^0$, г) $4f^7 5d^0 6s^2$.

К какой группе и подгруппе относится элемент? Дайте обоснованный ответ.

15. Определите места в периодической системе (укажите период, группу, подгруппу, порядковый номер), которые занимают элементы, имеющие электронные формулы: а) $\dots 3d^5 4s^1$, б) $\dots 3d^7 4s^2$, в) $\dots 4f^{14} 5d^6 6s^2$, г) $\dots 3d^{10} 4s^2 4p^4$, д) $\dots 4s^2 4p^6 5s^1$, е) $\dots 4f^{13} 5d^0 6s^2$. Определите названия элементов.

16. Что такое энергия ионизации? Как изменяется восстановительная активность s -и p -элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему? Следующие элементы: As, Sr, Ca, Ba, Sb, Xe – расположите в порядке возрастания их энергии ионизации.

17. Что такое сродство к электрону? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периодах и в главных подгруппах периодической системы? Следующие элементы: C, N, P, As, Bi, F, Ne – расположите в порядке возрастания энергии сродства к электрону.

18. Что такое электроотрицательность (χ)? Как изменяется χ p -элементов в периоде и в группе периодической системы с увеличением

порядкового номера? Почему? В каком соединении: а) CF_4 , б) SF_6 , в) ClF , г) PF_5 , д) IF_3 , е) HF – связь элемент-фтор наименее полярная? Приведите расчет.

19. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов III периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от Na к Cl? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

20. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степени окисления: +2, +3, +4, +6, +7. Составьте химические формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида марганца (IV).

21. Какую низшую и высшую степень окисления проявляют: углерод, кремний, фосфор, мышьяк, сера, селен, хлор и йод? Почему? Составьте формулы водородных и кислородных соединений элементов, отвечающих этим степеням окисления. Составьте формулы соединений кальция с данными элементами. Назовите соединения.

22. Какой из элементов IV периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов данных элементов.

23. Исходя из положения металлов в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Pb}(\text{OH})_2$?

24. Исходя из положения элементов в периодической системе, определите: а) у какого из гидроксидов – $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – более выражены основные свойства; б) какая из солей гидролизует в большей степени: станнат натрия или плюмбат натрия; в) какой из оксидов является более сильным окислителем: SnO_2 или PbO_2 ?

25. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; б) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида олова (II).

26. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления: +2, +3, +6. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Как меняется кислотно-основной характер этих соединений в зависимости от степени окисления? Приведите уравнения соответствующих реакций.

27. Атомы некоторых элементов имеют структуру внешнего энергетического уровня:

1) $2s^1$; 2) $3s^2$; 3) $2s^2 2p^4$; 4) $3s^2 3p^5$; 5) $4s^2 4p^5$.

Какой из них обладает наибольшим сродством к электрону?

28. Структура внешнего энергетического уровня атомов некоторых элементов:

1) $3s^23p^6$; 2) $3s^1$; 3) $4s^1$; 4) $2s^2$; 5) $3s^23p^1$. Какой из них имеет наименьшую энергию ионизации?

29. Исходя из степени окисления азота, серы, марганца и хлора в соединениях:

а) HNO_2 ; б) NH_3 ; в) H_2SO_3 ; г) H_2S ; д) K_2MnO_4 ; е) $HClO_4$, определите, какие из них могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:

30. Исходя из степени окисления фосфора, серы, хрома и брома в соединениях:

а) H_3PO_3 ; б) PH_3 в) H_2SO_4 ; г) H_2S ; д) K_2CrO_4 ; е) HBr , определите, какие из них могут проявлять только восстановительные свойства?

Задание 2. Строение атома и периодическая система

1. Запишите электронную конфигурацию по порядковому номеру в периодической системе элементов.

2. Укажите квантовые числа формирующего электрона для элемента.

3. Какова окислительно – восстановительная способность относительно водорода атомов элемента (для ответа рекомендуется использовать таблицу Пб).

4. По алгоритму опишите свойства элемента.

Номер варианта	Вопрос			
	1	2	4	5
1	22	Mn	F	Mg
2	54	Sc	Ba	P
3	67	Sr	La	Cl
4	32	Cd	Te	Fe
5	18	Cr	Be	Zn
6	16	As	S	S
7	53	Ca	Se	Ca
8	38	Rb	Mn	Br
9	56	Ge	Mg	Mn
10	79	Co	Cl	Cu
11	11	Pd	C	B
12	25	Al	Sr	Sr
1	2	3	4	5
13	33	Cu	Cr	Si
14	46	Cs	N	I
15	44	Os	I	Cr
16	21	Sn	Y	Nb

17	55	Nb	Hf	Ba
18	24	Cl	Rb	C
19	37	I	W	Sn
20	42	K	Ca	K
21	18	Ta	O	Ni
22	51	Se	Br	Be
23	29	Sn	Al	Al
24	52	Sb	As	N
25	68	Mg	Si	Pb
26	36	In	Mo	V
27	43	Mo	Zr	W
28	76	Ba	Cs	Na
29	24	Au	Au	Be
30	63	Ar	Be	Ti

Химическая связь

Возникновение химического соединения происходит в результате взаимодействия атомов, которое приводит к образованию химической связи между ними. При этом понижается энергия системы, т.е. она переходит в более устойчивое состояние.

Различают четыре основных *вида* химической связи:

- 1) Ковалентная (полярная и неполярная);
- 2) ионная;
- 3) металлическая;
- 4) водородная.

Теория химического строения (А.М. Бутлеров, 1861).

1. Соединение атомов в молекулу происходит в соответствии с валентностью этих атомов.

2. Атомы в молекуле соединяются в определенной последовательности.

3. Свойства молекул зависят от их состава и строения.

4. Атомы в соединении оказывают взаимное влияние друг на друга.

На основании этой теории были предложены структурные формулы соединений и были объяснены многие явления, например, изомерия органических соединений. При этом теория не объяснила саму природу химической связи.

Метод валентных связей – метод ВС (В.Г. Гайтлер, Ф. Лондон, 1927).

Эти ученые предложили квантово – механическое описание электронного строения молекул на основании решения уравнения Шредингера при определенном приближении, в котором учитывалось только взаимодействие электронов со своим и чужим ядром.

1. Ковалентная связь осуществляется двумя электронами с противоположными спинами, которые принадлежат одновременно двум различным атомам.

2. Взаимное перекрывание валентных электронных облаков двух атомов приводит к образованию электронного облака молекулы, у которого максимальная электронная плотность располагается в пространстве между ядрами, вызывая их притяжение, т.е. осуществляя связь между ними.

3. Связь между атомами в молекуле тем прочнее, чем больше перекрывание облаков.

Этот метод объяснил образование ковалентных связей, в частности, σ – и π – связей, но не объяснил существование ионов F_2^+ , O_2^+ , N_2^+ , магнитные свойства многих молекул, например, O_2 , образование равноценных связей, например, в ионе NH_4^+ , существование различных углов в молекулах.

Метод гибридизации электронных орбиталей (Л. Полинг).

1. Из s -, p -, d - электронных облаков атомов формируются смешанные (гибридные) облака, которые образуют химические связи, равные по своей энергии и имеющие определенное направление в пространстве.

2. При этом обеспечивается более полное взаимное перекрывание электронных облаков, т.е. образуются более прочные связи

Установить тип гибридизации и геометрию молекулы можно так:

- 1) определить центральный атом (ц.а.).
- 2) определить координационное число (к.ч.) – число координирующихся атомов или групп атомов вокруг центрального атома.
- 3) представить электронную структуру ц.а., определить число валентных электронов (ВЭ).
- 4) определить степень окисления (СО).
- 5) определить число σ - связей ($\sigma = \text{к.ч.}$)
- 6) определить число π - связей ($\pi = \text{СО} - \sigma$)
- 7) определить количество неподеленных электронных пар (НЭП) – половина разности между числом валентных электронов (ВЭ) и числом электронов, участвующих в образовании химической связи.

$$HЭП = \frac{BЭ - CO}{2}$$

- 8) определить число орбиталей (НЭП + σ)
- 9) определить тип гибридизации (табл. П7).
- 10) определить геометрическую форму молекулы (табл.П7).
- 11) указать величину валентного угла и полярность связи (табл.П7).

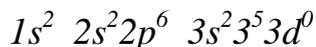
Примеры решения задач

Пример 1. Определите валентность хлора.

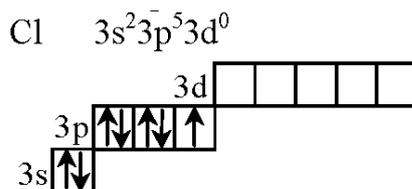
Решение: Валентность – способность атома образовывать химические связи, она определяется числом неспаренных электронов на внешнем

энергетическом уровне. Напишем электронное строение атома в основном состоянии.

Хлор – Cl – элемент с порядковым номером 17, находится в третьем периоде, в седьмой главной подгруппе VIIA, значит, 17 электронов располагаются на трех энергетических уровнях и на внешнем энергетическом уровне 7 электронов:

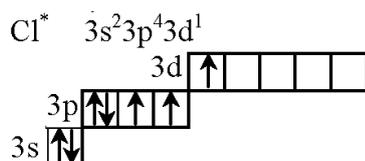


В основном состоянии распределение электронов на внешнем энергетическом уровне:

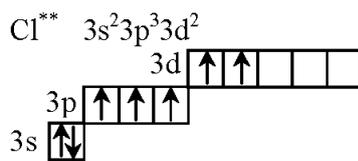


и валентность равна I, так как один неспаренный электрон.

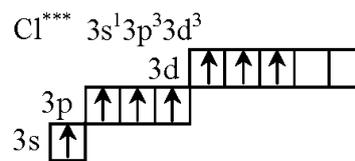
При переходе атома хлора в возбужденное состояние валентность меняется от III до VII:



валентность III



валентность V



валентность VII

Обратите внимание, что возбужденное состояние атома – это разъединение спаренных электронов и переход одного из них с данного подуровня на свободную орбиталь другого подуровня этого же уровня.

В данном случае наблюдается переход электронов с p – подуровня на d – подуровень третьего энергетического уровня.

Ответ: I, III, IV, VII.

Пример 2. Используя алгоритм на стр.102, определите геометрию молекулы NH_3 .

Решение:

1) определить центральный атом (ц.а.).

В молекуле NH_3 центральным атомом является азот N

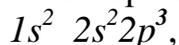
2) определить координационное число (к.ч.) – число координирующихся атомов или групп атомов вокруг центрального атома.

к.ч. = 3 – три атома водорода.

3) представить электронную структуру ц.а., определить число валентных электронов (ВЭ) – электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне.

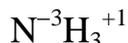
Азот N – порядковый номер 7, второй период, VA группа.

Значит, 7 электронов располагаются на двух энергетических уровнях и на внешнем энергетическом уровне – 5 электронов.



поэтому, ВЭ = 5.

4) определить степень окисления (СО) – число электронов, участвующих в образовании химической связи.



5) определить число σ - связей ($\sigma = \text{к.ч.}$)

$$\sigma = \text{к.ч.} = 3$$

6) определить число π - связей ($\pi = \text{CO} - \sigma$)

$$\pi = \text{CO} - \sigma = 3 - 3 = 0$$

7) определить количество неподеленных электронных пар (НЭП) – половина разности между числом валентных электронов (ВЭ) и числом электронов, участвующих в образовании химической связи.

$$\text{НЭП} = \frac{\text{ВЭ} - \text{CO}}{2} = \frac{5 - 3}{2} = 1$$

8) определить число орбиталей (НЭП + σ)

$$\text{число орбиталей} = \text{НЭП} + \sigma = 1 + 3 = 4$$

9) определить тип гибридизации (табл. П7).

Из таблицы видно, что 4 орбиталю соответствует sp^3 – гибридизация.

10) определить геометрическую форму молекулы (табл.П7).

Из таблицы видно, что sp^3 – гибридизации с одной НЭП соответствует пирамидальная форма молекулы

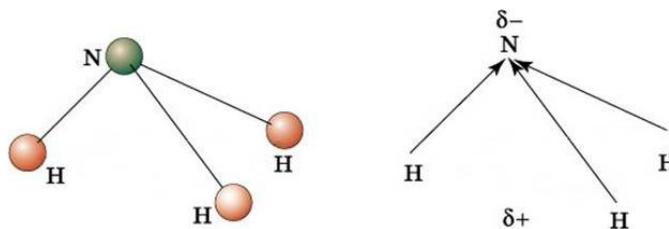


Рисунок 5. Молекула аммиака NH_3 .

11) указать величину валентного угла и полярность связи (табл.П7).

Валентный угол $< 109^\circ 28'$, а именно $107^\circ 5'$, это связано с влиянием НЭП.

Полярность связи определяется по разности ЭО атомов, образующих химическую связь. Из табл.П6 ЭО (N) = 3,0, ЭО (H) = 2,1, тогда $\Delta\text{ЭО} = 3,0 - 2,1 = 0,9$, значит, связь ковалентная полярная и электронная плотность смещена к наиболее электроотрицательному атому N

Контрольные задания

Задание 1. Геометрия молекул

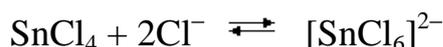
Для следующих частиц (молекул или ионов) определите: общее число химических связей, число σ – и π – связей, число НЭП, число орбиталей в гибридизации, тип гибридизации валентных орбиталей, геометрическую форму гибридных орбиталей и частицы; сделайте оценку валентного угла (табл.П6, П7)

1, 16	HF	BeF ₂	BF ₃	NF ₃	CF ₄	PF ₅
2, 17	SO ₂	SO ₃	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	SF ₆
3, 18	BeH ₂	SiH ₄	NH ₃	NH ₄ ⁺	ClO ₄ ⁻	ClO ₃ ⁻
4, 19	CS ₂	BBr ₃	MgF ₂	ClO ₂ ⁻	ClO ⁻	HCl
5, 20	AlF ₃	PCl ₃	PCl ₅	SiF ₄	[SiF ₆] ²⁻	PO ₄ ³⁻
6, 21	CO ₂	CO ₃ ²⁻	CH ₄	C ₂ H ₄	XeF ₄	XeF ₂
7, 22	PH ₃	PO ₃ ⁻	BO ₃ ³⁻	ZnCl ₂	BeF ₂	[BeF ₄] ²⁻
8, 23	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	BF ₃	[BF ₄] ⁻	HF	OF ₂
9, 24	BeCl ₂	H ₂ O	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁰	NO ₃ ⁻	NCl ₃
10, 25	MgCl ₂	BCl ₃	NCl ₃	CCl ₄	PF ₅	SF ₆
11, 26	H ₂ Se	SeF ₂	BrF	XeF ₂	SeF ₆	[AlF ₆] ³⁻
12, 27	KrF ₂	OF ₂	TeF ₆	HF	CF ₄	NF ₃
13, 28	HF	MgF ₂	SiF ₄	PF ₅	SF ₆	PF ₃
14, 29	ClO ⁻	ClO ₂ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	HCl	CCl ₄
15, 30	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₃	SO ₂	H ₂ S	CS ₂

Комплексные соединения

Комплексным соединением называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях.

Реакции, в результате которых образуются комплексные соединения, называются *реакциями комплексообразования*. Пример реакции комплексообразования – взаимодействие SnCl₄ и Cl⁻ с получением сложного комплексного аниона [SnCl₆]²⁻:



В то же время, например, перхлорат-анион ClO₄⁻ не является комплексным, поскольку простые неизменные группировки атомов, на которые он мог бы диссоциировать в обычных условиях, неизвестны.

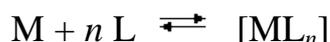
Комплексные ионы образуют с ионами противоположного заряда *комплексные соединения*. Так, комплексный ион [Fe(CN)₆]³⁻ образует с ионами K⁺ комплексное соединение K₃[Fe(CN)₆], которое выделяется из водного

раствора при его выпаривании в виде кристаллов красного цвета, хорошо растворимых в воде.

Природу химических связей в комплексах, их строение и принципы их образования объясняет *координационная теория*.

Основы современной *координационной теории* были изложены в конце прошлого века швейцарским химиком Альфредом Вернером. Им были введены понятия о *центральной атоме* (комплексобразователь) и его *координационном числе*, *внутренней* и *внешней сфере* комплексного соединения, *изомерии* комплексных соединений, предприняты попытки объяснения природы химической связи в комплексах.

Образование комплексного иона или нейтрального комплекса можно представить в виде обратимой реакции:

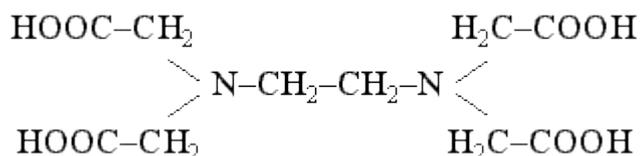


где M – нейтральный атом, положительно или отрицательно заряженный условный ион, объединяющий (координирующий) вокруг себя другие атомы, ионы или молекулы L. Атом M получил название *комплексобразователя* или *центрального атома*.

В комплексных ионах $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[BF_4]^-$ комплексобразователями являются медь(II), кремний(IV), железо(II), бор(III).

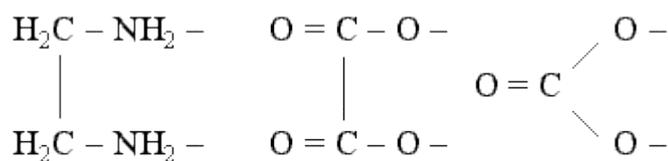
В комплексном ионе или нейтральном комплексе вокруг комплексобразователя координируются ионы, атомы или простые молекулы (L). Все эти частицы, имеющие химические связи с комплексобразователем, называются *лигандами* (от латинского "ligare" – связывать). В комплексных ионах $[SnCl_6]^{2-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ лигандами являются ионы Cl^- и CN^- , а в нейтральном комплексе $[Cr(NH_3)_3(NCS)_3]$ лиганды – молекулы NH_3 и ионы NCS^- .

Лигандами могут быть различные неорганические и органические ионы и молекулы. Важнейшими лигандами являются ионы CN^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , OH^- , SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-} , молекулы H_2O , NH_3 , CO , карбамида $(NH_2)_2CO$, органических соединений – этилендиамина $NH_2CH_2CH_2NH_2$, α -аминоуксусной кислоты NH_2CH_2COOH и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)



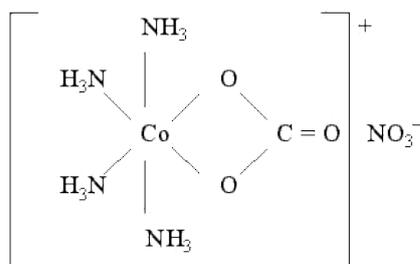
Чаще всего лиганд бывает связан с комплексобразователем через один из своих атомов одной двухцентральной химической связью. Такого рода лиганды получили название *монодентатные*. К числу монодентатных лигандов относятся все галогенид-ионы, цианид-ион, аммиак, вода и другие.

Существует целый ряд лигандов, которые в комплексах являются *бидентатными*. Это этилендиамин, карбонат-ион, оксалат-ион и т.п. Каждая молекула или ион бидентатного лиганда образует с комплексобразователем две химические связи в соответствии с особенностями своего строения:

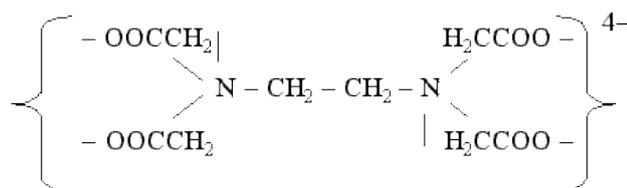


этилендиамин оксалат-ион карбонат-ион

Например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$ бидентатный лиганд – ион CO_3^{2-} – образует две связи с комплексообразователем – условным ионом $\text{Co}(\text{III})$, а каждая молекула лиганда NH_3 – только одну связь:



Примером гексадентатного лиганда может служить анион этилендиаминтетрауксусной кислоты:



Важнейшей характеристикой комплексообразователя является количество химических связей, которые он образует с лигандами, или *координационное число (КЧ)*. Эта характеристика комплексообразователя определяется главным образом строением его электронной оболочки и обуславливается *валентными возможностями* центрального атома или условного иона-комплексообразователя.

Значение координационного числа комплексообразователя зависит от его природы, степени окисления, природы лигандов и условий (температуры, природы растворителя, концентрации комплексообразователя и лигандов и др.), при которых протекает реакция комплексообразования. Значение КЧ может меняться в различных комплексных соединениях от 2 до 8 и даже выше. Наиболее распространенными координационными числами являются 4 и 6.

Между значениями координационного числа и степенью окисления элемента-комплексообразователя существует определенная зависимость. Так, для элементов-комплексообразователей, имеющих степень окисления +1 (Ag^I , Cu^I , Au^I , I^I и др.) наиболее характерно координационное число 2 – например, в комплексах типа $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{IBr}_2]^-$.

Элементы-комплексообразователи со степенью окисления +2 (Zn^{II} , Pt^{II} , Pd^{II} , Cu^{II} и др.) часто образуют комплексы, в которых проявляют координационное число 4, такие как $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{ZnI}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

В аквакомплексах координационное число комплексообразователя в степени окисления +2 чаще всего равно 6: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

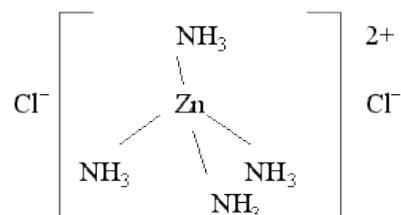
Элементы-комплексообразователи, обладающие степенью окисления +3 и +4 (Pt^{IV} , Al^{III} , Co^{III} , Cr^{III} , Fe^{III}), имеют в комплексах, как правило, КЧ 6. Например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Известны комплексообразователи с постоянным координационным числом в комплексах разных типов. Таковы кобальт(III), хром(III) или платина(IV) с КЧ 6 и бор(III), платина(II), палладий(II), золото(III) с КЧ 4. Тем не менее, большинство комплексообразователей имеет переменное координационное число. Например, для алюминия (III) возможны КЧ 4 и КЧ 6 в комплексах $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$.

Координационные числа 3, 5, 7, 8 и 9 встречаются сравнительно редко. Есть всего несколько соединений, в которых КЧ равно 12 – например, таких как $\text{K}_9[\text{Bi}(\text{NCS})_{12}]$.

Лиганды, непосредственно связанные с комплексообразователем, образуют вместе с ним *внутреннюю (координационную) сферу комплекса*. Так, в комплексном катионе $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ внутренняя сфера образована атомом комплексообразователя – меди (II) и молекулами аммиака, непосредственно с ним связанными. Обозначается внутренняя сфера квадратными скобками: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. В зависимости от соотношения суммарного заряда лигандов и комплексообразователя внутренняя сфера может иметь положительный заряд, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, либо отрицательный, например, $[\text{Ag}(\text{SO}_3\text{S})_2]^{3-}$, или нулевой заряд, например, как для $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NCS})_3]^0$.

Ионы, нейтрализующие заряд внутренней сферы образуют внешнюю сферу комплексного соединения. Например, в комплексном соединении $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ два иона Cl^- находятся во внешней сфере:



Химическая связь комплексного катиона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и хлорид-ионов Cl^- имеет ионный характер, в то время как молекулы аммиака NH_3 , входящие во внутреннюю сферу, образуют с комплексообразователем $\text{Zn}(\text{II})$ ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму (донором неподеленных пар электронов являются атомы азота в NH_3). Таким образом, различие между лигандами внутренней сферы и ионами внешней сферы очень существенно.

Основы современной номенклатуры комплексных соединений были заложены Альфредом Вернером. До его работ в этой области химии не существовало никакой системы. Комплексные соединения называли, руководствуясь их внешним видом, например, пурпуреосоль (красная соль) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, лутеосоль (желтая соль) состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, либо

происхождением, например, красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ и т.п. Немало комплексных соединений получили имена химиков, синтезировавших их: соль Фишера $K_3[Co(NO_2)_6]$, соль Рейнеке $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ и др. Современная номенклатура комплексных соединений основана на рекомендациях ИЮПАК (Международный союз общей и прикладной химии) и адаптирована к традициям русского химического языка.

Названия *анионных лигандов* получают прибавляя конечную гласную **-о**, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона):

CH_3COO^- –ацетато	NO^- –нитрозо
CN^- –циано	NO_2^- –нитро
CO_3^{2-} –карбонато	O_2^{2-} –пероксо
$C_2O_4^{2-}$ –оксалато	OH^- –гидроксо
Cl^- –хлоро	SO_3^{2-} –сульфито
H^- –гидридо	SO_3S^{2-} –тиосульфато

Иногда анионные лиганды имеют специальные названия, например O^{2-} – оксо, S^{2-} – тию, HS^- – меркапто. Анионы углеводов в качестве лигандов называют так: CH_3^- – метил, $C_5H_5^-$ – циклопентадиенил.

Для нейтральных лигандов используют номенклатурные названия веществ без изменений (N_2 –диазот, N_2H_4 –гидразин, C_2H_4 –этилен и т.д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O –аква	NH_3 –аммин
NO –нитрозил	CO –карбонил
SO_2 –диоксосера	PF_3 –трифторофосфор

Громоздкие по написанию формулы органических лигандов заменяют полностью или частично буквенными обозначениями, например:

$NH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин) – *en* $P(C_2H_5)_3$ (триэтилфосфин) – *PEt_3*

$(NH_2)_2CO$ (карбамид) – *ur* C_5H_5N (пиридин) – *py*

Для катионных лигандов применяют следующие названия:

$N_2H_5^+$ –гидразиний	NO_2^+ –нитроилий
NO^+ –нитрозилий	H^+ –гидро

Правила изображения формул комплексных соединений следующие. При составлении формулы одноядерного комплекса (ионного или нейтрального)

слева ставят символ центрального атома (комплексообразователя), а затем перечисляют лиганды в порядке уменьшения их зарядов от положительных значений к отрицательным: $[M(L_1)^+(L_2)^0(L_3)^-]$. При равенстве зарядов лигандов пользуются практическим рядом элементов. Например, H_2O записывают левее NH_3 , C_5H_5N – левее CO . Более простые лиганды в формулах указывают левее более сложных; так, N_2 пишут левее NH_3 , NH_3 – левее N_2H_4 , N_2H_4 – левее NH_2OH . В формулах многоядерных комплексов указывают число центральных атомов, например $[M_xL_y]$.

Названия веществ строят из названий лигандов с предшествующей числовой приставкой (греческое числительное), указывающей число лигандов каждого типа в формуле, и названия комплексообразователя в определенной форме. Если название лиганда уже содержит числовую приставку, а также в тех случаях, когда такая приставка создает неясность в строении лиганда, используют умножающие приставки, такие как *бис-*, *трис-*, *тетракис-*, *пентакис-* и др. Например: $(SO_4^{2-})_2$ – *бис*(сульфато-), $(NH_2CH_2CH_2NH_2)_4$ – *тетракис*(этилендиамин). Перечисление лигандов ведут от отрицательного заряда лиганда к нейтральному и затем положительному, т.е. справа налево по формуле соединения: $[M(L_1)^+(L_2)^0(L_3)^-]$

Названия комплексов без внешней сферы состоят из одного слова. Вначале указывается число и названия лигандов (для лигандов каждого вида отдельно), затем название центрального атома в именительном падеже (в случае многоядерных комплексов – с указанием числа центральных атомов). Например: $[Al_2Cl_6]$ – гексахлородиалюминий, $[Co_2(CO)_8]$ – октакарбонилдикобальт, $[Fe(C_5H_5)_2]$ – *бис*(*циклопентадиенил*)железо, $[Mo_6Cl_{14}]$ – 14-хлорогексамолибден, $[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонилникель, $[Zn(py)_2Cl_2]$ – дихлоробис(*пиридин*)цинк.

Названия соединений с комплексными катионами строятся так же, как и названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т.е. "анион катиона", например $NaCl$ – хлорид натрия, $BaCrO_4$ – хромат бария, H_2O_2 – пероксид водорода и т.п.). Однако в рассматриваемом случае катион не простой, а комплексный.

Названия комплексных катионов состоят из числа и названия лигандов и названия комплексообразователя (для многоядерных комплексов – с указанием их числа). Обозначение степени окисления комплексообразователя дают римскими цифрами в скобках после названия:

$[Ag(NH_3)_2]^+$ – катион диамминсеребра(I), $[Cr_2(NH_3)_9(OH)_2]^{4+}$ – катион дигидроксоноаамминдихрома(III), $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ – катион гексааквамарганца(II), $[Pt(en)_2]^{2+}$ – катион *бис*(*этилендиамин*)платины(II).

Названия соединений, включающих комплексный катион, строятся следующим образом:

$[Mn(H_2O)_6] SO_4$ – сульфат гексааквамарганца(II), $[Ag(NH_3)_2]OH$ – гидроксид диамминсеребра(I), $[Cr_2(NH_3)_9(OH)_2]Cl_4$ – хлорид дигидроксоноаамминдихрома(III).

Названия соединений с комплексными анионами строятся так же, как названия простых соединений, состоящих из катиона и аниона (т.е. "анион катиона", например NaCl – хлорид натрия, BaCrO₄ – хромат бария, H₂O₂ – пероксид водорода и т.п.). Однако в рассматриваемом случае анион не простой, а комплексный.

Название комплексного аниона строится из числа и названия лигандов, корня названия элемента – комплексообразователя, суффикса – ат и указания степени окисления комплексообразователя:

[BF₄]⁻ – тетрафтороборат(III) – ион,

[Al(H₂O)₂(OH)₄]⁻ – тетрагидроксодиакваалюминат(III)-ион,

[VS₄]³⁻ – тетрагидрованадат(V)-ион.

Для целого ряда элементов – комплексообразователей вместо русских используются корни их латинских названий: Ag – аргент- ; Au – аур- ; Cu – купр- ; Fe – ферр- ; Hg – меркур- ; Mn – манган- ; Ni – никкол- ; Pb – плюмб- ; Sb – стиб- ; Sn – станн-.

Примеры названий комплексных анионов:

[Fe(CN)₆]³⁻ – гексацианоферрат(III)-ион,

[Ag(SO₃S)₂]³⁻ – бис(тиосульфато)аргентат(I)-ион.

Названия соединений, включающих комплексный анион, строятся следующим образом:

K₂[HgI₄] – тетраиодомеркурат(II) калия,

H[Sb(OH)₆] – гексагидроксостибат(V) водорода,

Na[Ag(CN)₂] – дицианоаргентат(I) натрия,

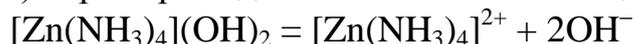
(NH₄)₂[PtCl₆] – гексахлороплатинат (IV) аммония,

K₃[AlF₆] – гексафтороалюминат (III) калия.

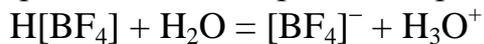
Комплексные соединения, имеющие ионную внешнюю сферу, в растворе подвергаются диссоциации на комплексный ион и ионы внешней сферы. Они ведут себя в разбавленных растворах как сильные электролиты: диссоциация протекает моментально и практически нацело. Примеры:



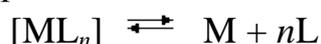
Если во внешней сфере комплексного соединения находятся гидроксид – ионы, то это соединение – сильное основание (диссоциация идет нацело, pH >> 7). Пример соединения этого типа – гидроксид тетраамминцинка(II):



Комплексные соединения с внешнесферными катионами водорода (типа гексафторосиликата водорода или тетрафторобората водорода) в водном растворе нацело подвергаются протолизу. Они являются сильными кислотами:



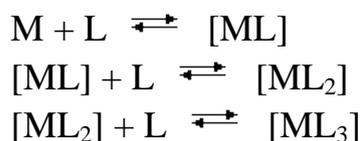
Комплексные ионы, в свою очередь, подвергаются обратимой электролитической диссоциации, уже как слабые электролиты, по схеме:



Такая диссоциация, разумеется, протекает ступенчато: лиганды удаляются из внутренней сферы постепенно, один за другим (точнее, происходит реакция замещения лиганда на молекулы растворителя – воды).

Для упрощения записи в качестве примера взят незаряженный комплекс, а продукт диссоциации представлен в негидратированном виде.

Аналогичным образом происходит и обратный процесс – образование комплекса. Сначала во внутренней сфере появляется один лиганд, затем второй, третий и так далее:



Процесс комплексообразования завершается, когда число присоединившихся моодентатных лигандов L станет равным координационному числу комплексообразователя M . При этом устанавливается динамическое равновесие, поскольку наряду с образованием комплексов идет и их диссоциация.

Состояние равновесия реакций комплексообразования можно охарактеризовать ступенчатой константой образования $K_i(\text{обр})$ комплекса, а именно:



Для n -ой ступени комплексообразования ступенчатая константа образования K_n равна:



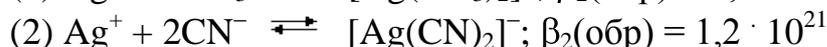
Существует и другой способ описания равновесия при комплексообразовании – с помощью полных (или суммарных) констант образования данного комплекса $\beta_i(\text{обр})$:



.....



Полная константа образования комплекса $\beta_n(\text{обр})$ характеризует устойчивость комплексного соединения: чем больше значение $\beta_n(\text{обр})$, тем более устойчив комплекс данного состава. Например, сравнивая константы образования катиона диамминсеребра(I) и дицианоаргентат(I)-иона:



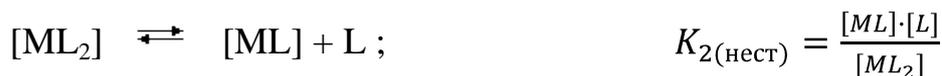
можно сделать очевидный вывод о большей прочности второго комплекса – аниона $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, поскольку, судя по большему значению константы образования, равновесие в реакции (2) сильнее сдвинуто вправо, чем в (1).

Индекс n у константы образования комплекса равен координационному числу центрального атома в том комплексном соединении, которое оценивается.

Нетрудно заметить, что величина $\beta_n(\text{обр})$ связана со ступенчатыми константами образования $K_i(\text{обр})$ соотношением:

$$\beta_{n(\text{обр})} = K_{1(\text{обр})} \cdot K_{2(\text{обр})} \cdot K_{3(\text{обр})} \cdot \dots \cdot K_{n(\text{обр})}$$

Если вместо равновесия в реакциях образования комплексов рассматривать обратный процесс – реакции диссоциации комплексов (или реакции обмена лигандов на молекулы растворителя), то соответствующие константы будут носить название ступенчатых констант нестойкости комплексов:



.....



и общих (суммарных) констант нестойкости комплексов:



Ступенчатые и общие константы образования и нестойкости комплексов соотносятся друг с другом как обратные величины:

$$K_{n(\text{обр})} = \frac{1}{K_{n(\text{нест})}}, \quad \beta_{n(\text{обр})} = \frac{1}{\beta_{n(\text{нест})}},$$

поэтому для сравнения прочности комплексов могут использоваться справочные данные, как по значениям констант образования, так и констант нестойкости.

Теория валентных связей

Теория валентных связей была первой из квантовомеханических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о донорно-акцепторном механизме образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. Лиганд считается донорной частицей, способной передать пару электронов акцептору – комплексообразователю, предоставляющему для образования связи свободные атомные орбитали своих энергетических уровней.

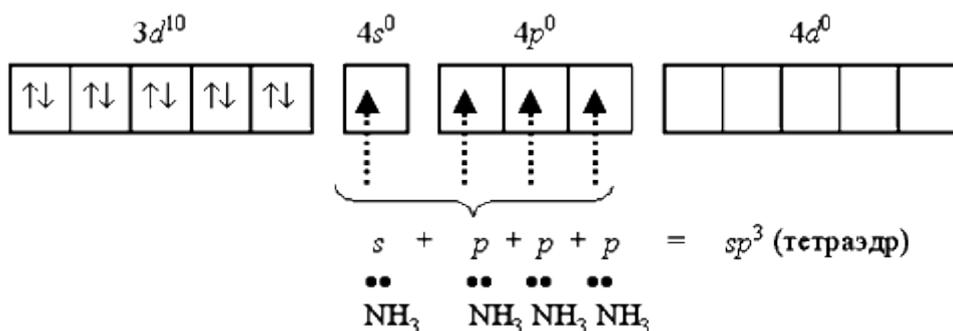
Для образования ковалентных связей между комплексообразователем и лигандами необходимо, чтобы вакантные *s*-, *p*- или *d*-атомные орбитали комплексообразователя подверглись гибридизации определенного типа. Гибридные орбитали занимают в пространстве определенное положение, причем их число соответствует координационному числу комплексообразователя.

При этом часто происходит объединение неспаренных электронов комплексообразователя в пары, что позволяет высвободить некоторое число атомных орбиталей, которые затем участвуют в гибридизации и образовании химических связей.

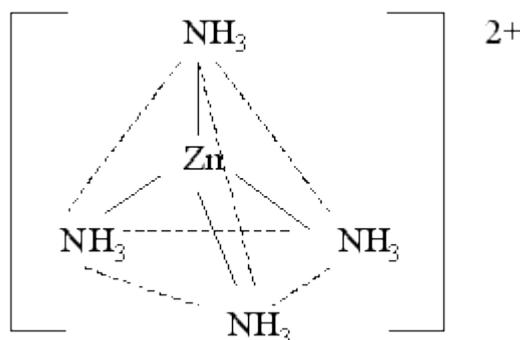
Неподеленные пары электронов лигандов взаимодействуют с гибридными орбиталями комплексообразователя, и происходит перекрывание соответствующих орбиталей комплексообразователя и лиганда с появлением в межъядерном пространстве повышенной электронной плотности. Электронные пары комплексообразователя, в свою очередь, взаимодействуют с вакантными атомными орбиталями лиганда, упрочняя связь по дативному механизму. Таким образом, химическая связь в комплексных соединениях является обычной ковалентной связью, достаточно прочной и энергетически выгодной.

Электронные пары, находящиеся на гибридных орбиталях комплексообразователя, стремятся занять в пространстве такое положение, при котором их взаимное отталкивание будет максимально. Это приводит к тому, что структура комплексных ионов и молекул оказывается в определенной зависимости от типа гибридизации.

Например, катион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ включает комплексообразователь цинк(II). Электронная оболочка этого иона имеет формулу $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0 4p^0$ и может быть условно изображена так:

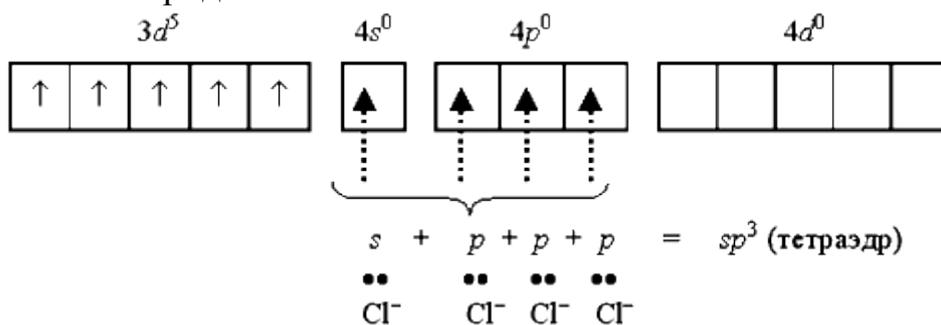


Вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали атома цинка(II) образуют четыре sp^3 -гибридные орбитали, ориентированные к вершинам тетраэдра. Каждая молекула аммиака имеет неподделенную пару электронов у атома азота. Орбитали атомов азота, содержащие неподделенные пары электронов, перекрываются с sp^3 -гибридными орбиталями цинка(II), образуя тетраэдрический комплексный катион тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



Поскольку в ионе $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ нет неспаренных электронов, то он проявляет диамагнитные свойства.

Тетрахлороманганат(II)-ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ содержит пять неспаренных электронов на $3d$ -орбитали и вакантные $4s$ - и $4p$ -орбитали. Вакантные орбитали образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые перекрываются с p -атомными орбиталями хлорид-ионов:

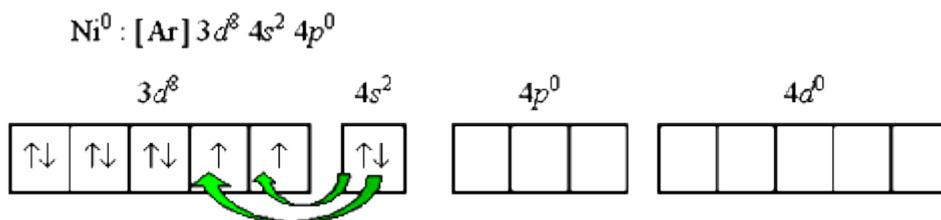


Полученный таким образом тетраэдрический ион $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ является парамагнитным, так как содержит пять неспаренных электронов.

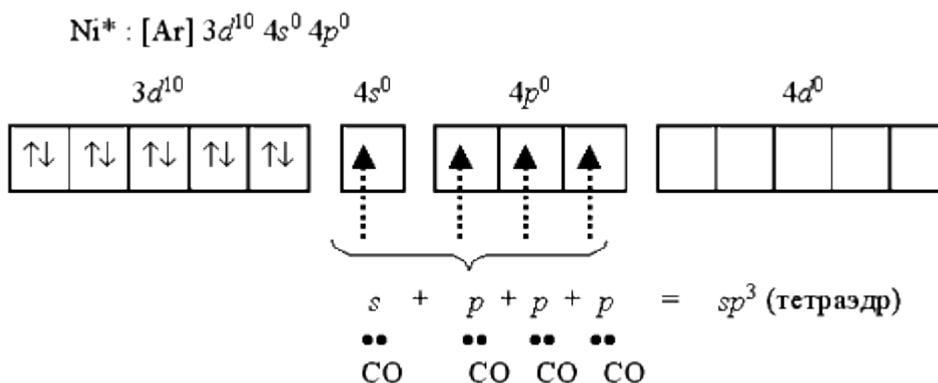
Гибридизация орбиталей и структура комплексов

Применяя обычный алгоритм предсказания типа гибридизации атомных орбиталей в рамках метода валентных связей, можно определить геометрию комплексов разного состава. Для этого необходимо написать электронную конфигурацию и построить схему распределения электронов по атомным

орбиталям атома комплексообразователя. Например, для нейтрального атома никеля:

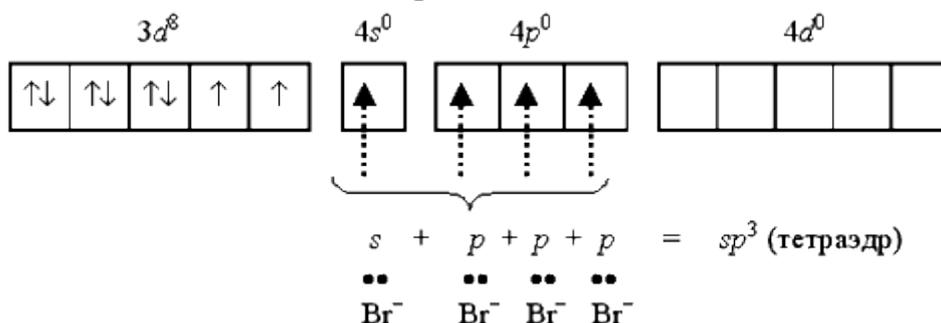


Переход 4s-электронов на 3d-подуровень превращает парамагнитный атом Ni^0 в диамагнитную частицу Ni^* :

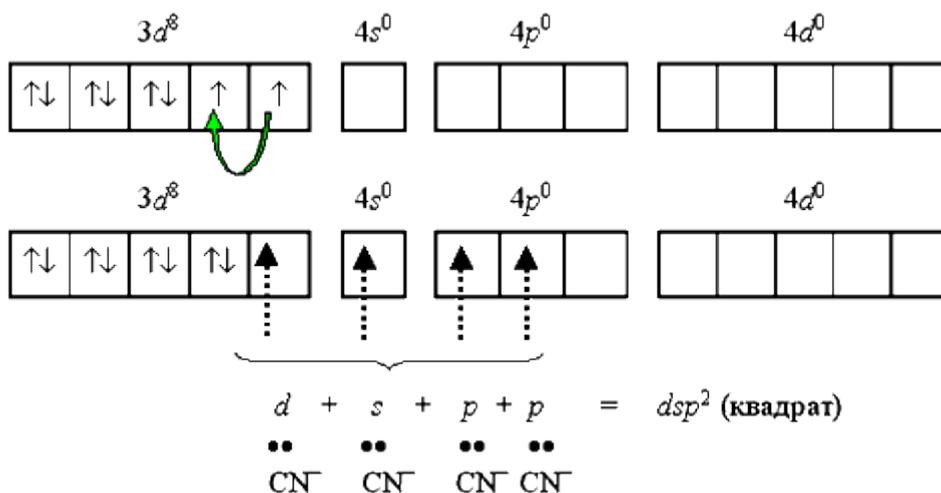


Полученные вакантные орбитали подвергаются гибридизации, образуя тетраэдрическую конфигурацию. Так построен тетраэдрический диамагнитный комплекс тетракарбонилникель $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (КЧ = 4), который характеризуется значительной устойчивостью.

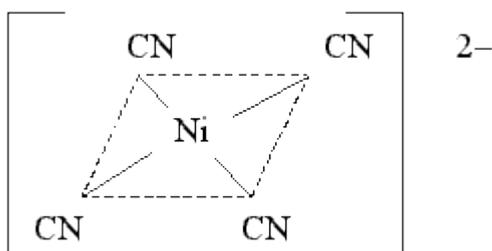
Если комплексообразователем служит никель(II) с электронной конфигурацией $[\text{Ar}]3d^8 4s^0 4p^0$, то нет необходимости в перемещении электронов с 4s-подуровня, так как для реализации координационного числа 4 имеется достаточное число вакантных орбиталей:



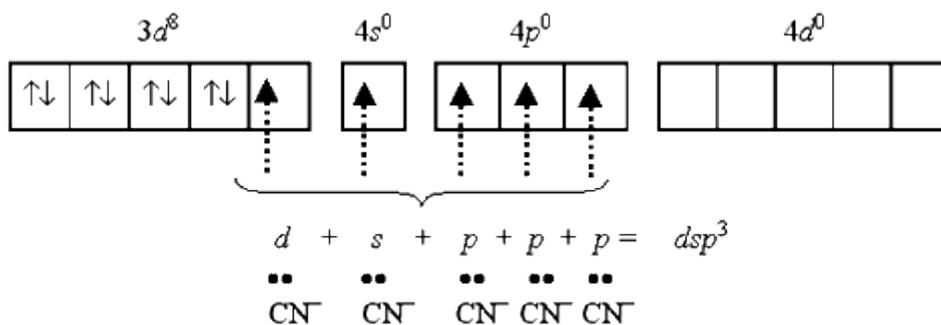
Такое строение имеет неустойчивый парамагнитный комплекс тетрабромоникколат(II)-ион $[\text{NiBr}_4]^{2-}$. Однако при объединении двух электронов 3d-подуровня в пару и превращении одной из орбиталей этого подуровня в вакантную меняется и тип гибридизации, и характеристика получаемого комплекса:



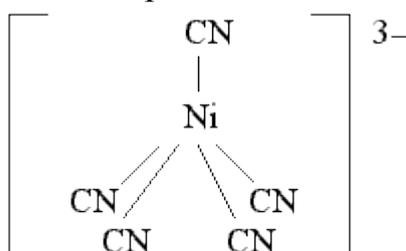
Тип гибридизации dsp^2 и плоскоквадратная форма комплекса реализуются при образовании устойчивого диамагнитного комплекса тетрацианоникколат(II)-иона $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ (КЧ = 4):



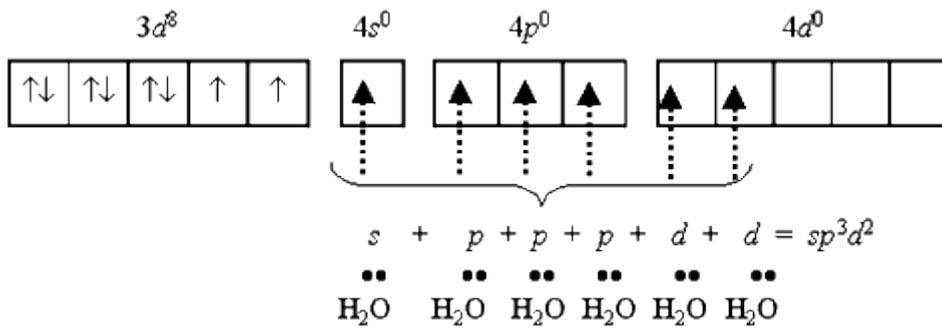
Если синтез цианидного комплекса вести в условиях избытка лиганда, можно реализовать координационное число 5:



Устойчивый диамагнитный комплекс пентацианоникколат(II)-ион $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ имеет форму квадратной пирамиды:

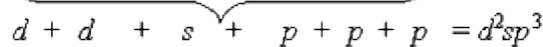
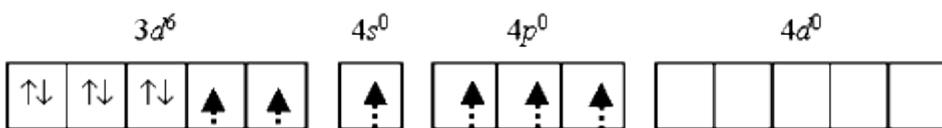
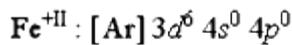
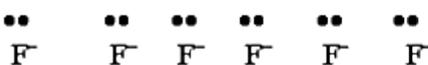
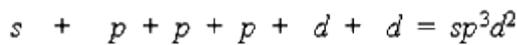
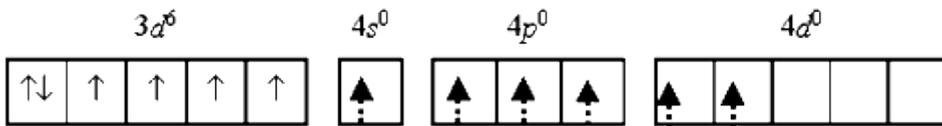
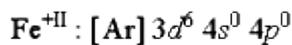
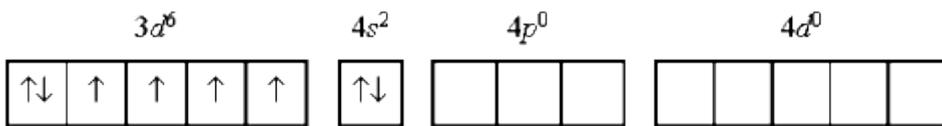
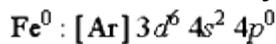


Октаэдрический комплекс никеля(II) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, хотя и парамагнитен, но достаточно устойчив. Его образование обусловлено sp^3d^2 -гибридизацией атомных орбиталей никеля:



Если в гибридизации участвуют атомные орбитали внешнего d -подуровня, комплекс, как правило, в значительной степени парамагнитен и называется внешнеорбитальным или высокоспиновым. Строение таких комплексов может отвечать типу гибридизации, например, sp^3d^2 . Такие комплексы, при образовании которых имеет место гибридизация с участием атомных орбиталей предвнешнего d -подуровня, называются внутриорбитальными или низкоспиновыми, как правило, диамагнитны или слабо парамагнитны (все или почти все электроны комплексообразователя спарены, а тип гибридизации, например, d^2sp^3 или dsp^2).

При рассмотрении комплексов железа(II) обнаруживаются и внешнеорбитальные, и внутриорбитальные комплексы.



Приведенная схема показывает, как образуются парамагнитный высокоспиновый гексафтороферрат(II)-ион $[\text{FeF}_6]^{4-}$ и диамагнитный низкоспиновый гексацианоферрат(II)-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Сама по себе теория валентных связей не дает ответа на вопрос, какой вид комплекса образуется в каждом конкретном случае, так как этот метод не учитывает влияния природы лиганда. Поэтому метод валентных связей должен обязательно дополняться данными о магнитных свойствах комплекса либо сведениями о влиянии лиганда на характер образующегося комплекса.

Теория кристаллического поля пришла на смену теории валентных связей в 40-х годах XX столетия. В чистом виде она сейчас не применяется, так как не может объяснить образование ковалентных связей в комплексных соединениях и совершенно не учитывает истинного состояния лигандов (например, их действительных размеров) даже в случае взаимодействий, близких к чисто электростатическим.

Уже с середины 50-х годов упрощенная теория кристаллического поля была заменена усовершенствованной *теорией поля лигандов*, учитывающей ковалентный характер химических связей между комплексообразователем и лигандом.

В теории кристаллического поля химическая связь комплексообразователь – лиганд считается электростатической. В соответствии с этой теорией лиганды располагаются вокруг комплексообразователя в вершинах правильных многогранников (полиэдров) в виде точечных зарядов. Реальный объем лиганда теорией во внимание не принимается.

Лиганды, как точечные заряды, создают вокруг комплексообразователя электростатическое поле («кристаллическое поле», если рассматривать кристалл комплексного соединения, или поле лигандов), в котором энергетические уровни комплексообразователя и прежде всего *d*-подуровни расщепляются, и их энергия изменяется. Характер расщепления, энергия новых энергетических уровней зависит от симметрии расположения лигандов (октаэдрическое, тетраэдрическое или иное кристаллическое поле). Когда в качестве лигандов координируются молекулы H_2O , NH_3 , CO и другие, их рассматривают как диполи, ориентированные отрицательным зарядом к комплексообразователю.

Рассмотрим случай октаэдрического расположения лигандов (например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$ или $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$). В центре октаэдра находится атом-комплексообразователь $\text{M}(+v)$ с электронами на *d*-атомных орбиталях, а в его вершинах – лиганды в виде точечных отрицательных зарядов (например, ионы F^- или полярные молекулы типа NH_3). В условном ионе $\text{M}(+v)$, не связанном с лигандами, энергии всех пяти *d*-АО одинаковы (т.е. атомные орбитали вырожденные).

Однако в октаэдрическом поле лигандов *d*-АО комплексообразователя попадают вне равноценное положение. Атомные орбитали $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$, вытянутые вдоль осей координат, ближе всего подходят к лигандам. Между этими орбиталями и лигандами, находящимися в вершинах октаэдра,

возникают значительные силы отталкивания, приводящие к увеличению энергии орбиталей. Иначе говоря, данные атомные орбитали подвергаются максимальному воздействию поля лигандов (рис.6)

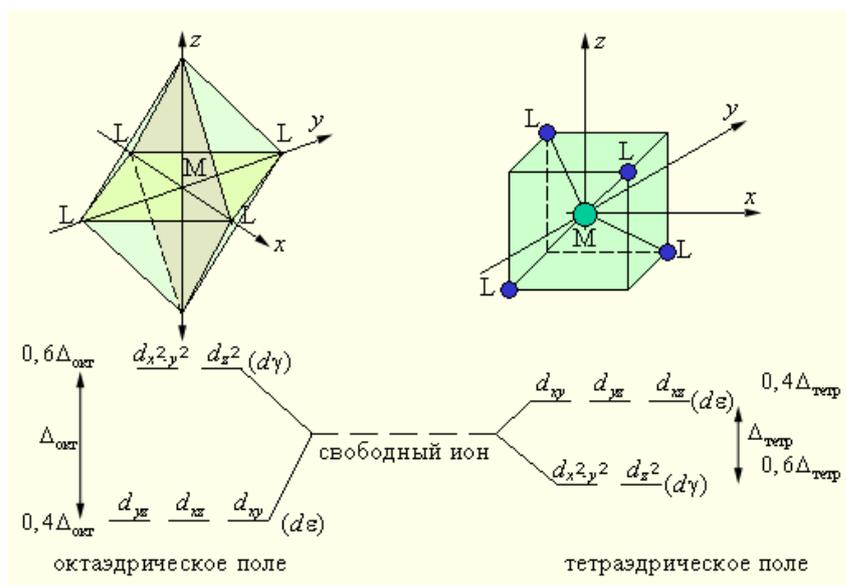
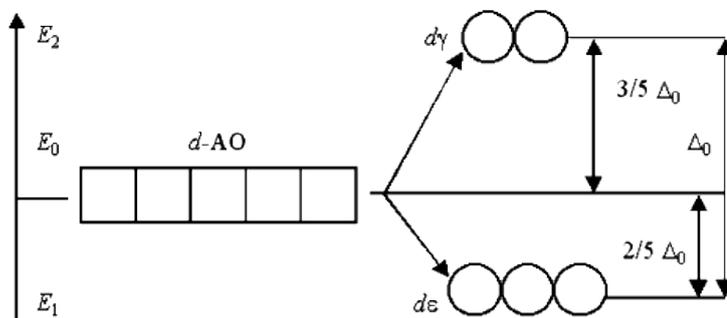


Рисунок 6 . Расположение d – орбиталей в октаэдрическом и тетраэдрическом поле.

Другие три d -АО – $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, расположенные между осями координат и между лигандами, находятся на более значительном расстоянии от них. Взаимодействие таких d -АО с лигандами минимально, а следовательно – энергия $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$ -АО понижается по сравнению с исходной.

Таким образом, пятикратно вырожденные d -АО комплексообразователя, попадая в октаэдрическое поле лигандов, подвергаются расщеплению на две группы новых орбиталей – трехкратно вырожденные орбитали с более низкой энергией, $d(xy)$, $d(xz)$ и $d(yz)$, и двукратно вырожденные орбитали с более высокой энергией, $d(z^2)$ и $d(x^2-y^2)$. Эти новые группы d -орбиталей с более низкой и более высокой энергией обозначают $d\varepsilon$ и $d\gamma$:



Разность энергий двух новых подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$ получила название параметра расщепления Δ_0 :

$$E_2 - E_1 = \Delta_0$$

Расположение двух новых энергетических подуровней $d\varepsilon$ и $d\gamma$ по отношению к исходному (d -АО) на энергетической диаграмме несимметричное:

$$(E_2 - E_0) > (E_0 - E_1).$$

Квантово-механическая теория требует, чтобы при полном заселении новых энергетических уровней электронами общая энергия осталась без изменения, т.е. она должна остаться равной E_0 . Иначе говоря, должно выполняться равенство

$$4 \cdot (E_2 - E_0) = 6 \cdot (E_0 - E_1),$$

где 4 и 6 – максимальное число электронов на $d\gamma$ - и $d\varepsilon$ -АО. Из этого равенства следует, что

$$\frac{E_2 - E_0}{E_0 - E_1} = \frac{3}{2} \text{ и } \frac{E_2 - E_1}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2} \text{ или } \frac{\Delta_0}{E_0 - E_1} = \frac{5}{2}, \text{ откуда } E_0 - E_1 = \frac{2}{5} \cdot \Delta_0$$

Размещение каждого электрона из шести максимально возможных на $d\varepsilon$ -орбитали вызывает уменьшение (выигрыш) энергии на $2/5\Delta_0$.

Наоборот, размещение каждого электрона из четырех возможных на $d\gamma$ -орбитали вызывает увеличение (затрату) энергии на $3/5\Delta_0$.

Если заселить электронами $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали полностью, то никакого выигрыша энергии не будет (как не будет и дополнительной затраты энергии):

$$4 \cdot \frac{3}{5} \cdot \Delta_0 - 6 \cdot \frac{2}{5} \cdot \Delta_0 = 0$$

Но если исходная d -АО заселена только частично и содержит от 1 до 6 электронов, и эти электроны размещаются только на $d\varepsilon$ -АО, то мы получим значительный выигрыш энергии. Выигрыш энергии за счет преимущественного заселения электронами $d\varepsilon$ -атомных орбиталей называют энергией стабилизации комплекса полем лигандов.

Чем сильнее поле лигандов, чем больше значение параметра расщепления Δ_0 .

Изучение параметра расщепления, как правило, основано на спектроскопических исследованиях. Длины волн полос поглощения комплексов λ в кристаллическом состоянии или в растворе, обусловленные переходом электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -АО, связаны с параметром расщепления Δ_0 следующим образом:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}; \Delta_0 = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \nu,$$

где $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с - постоянная Планка;

$c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с - скорость света .

Параметр расщепления, помимо типа лиганда, зависит от степени окисления и природы комплексообразователя. В комплексных соединениях, включающих комплексообразователи одного и того же периода и в одинаковой степени окисления, с одними и теми же лигандами, параметр расщепления примерно одинаков. С ростом степени окисления комплексообразователя значение Δ_0 увеличивается. Так, для аквакомплексов $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

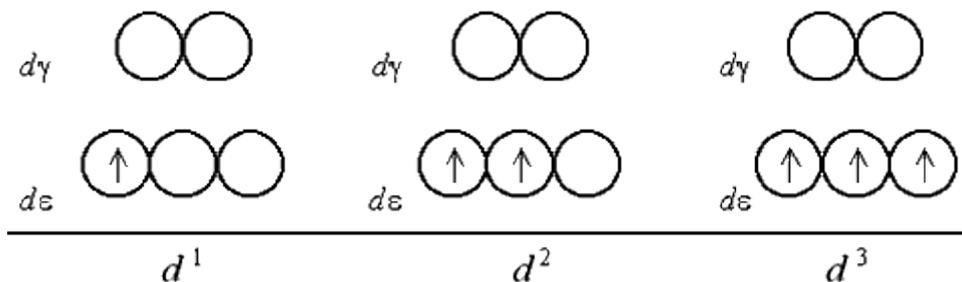
значение параметра расщепления составляет 7800 и 10400 см^{-1} , а для $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – 13700 и 21000 см^{-1} соответственно.

При увеличении заряда ядра атома-комплексообразователя Δ_0 тоже растет. Катионы гексаамминкобальта(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминродия(III) $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, гексаамминиридия(III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($Z = 27, 45$ и 77) характеризуются параметрами расщепления, равными 22900, 34100 и 41000 см^{-1} .

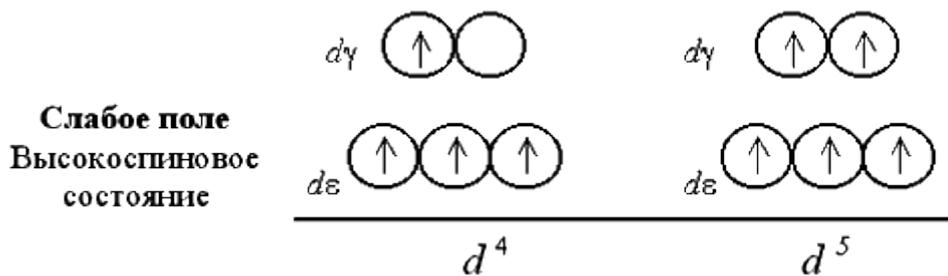
Зависимость Δ_0 от природы лигандов более разнообразна. В результате исследования многочисленных комплексных соединений было установлено, что по способности увеличивать параметр расщепления металлов – комплексообразователей, находящихся в своих обычных степенях окисления, наиболее распространенные лиганды можно расположить в следующий спектрохимический ряд, вдоль которого значение Δ_0 монотонно растет: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- \approx \text{NCS}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} \approx \text{H}^- < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- \approx \text{NO} \approx \text{CO}$.

Таким образом, наиболее сильное электростатическое поле вокруг комплексообразователя и самое сильное расщепление d -АО вызывают лиганды NO_2^- , CN^- и CO .

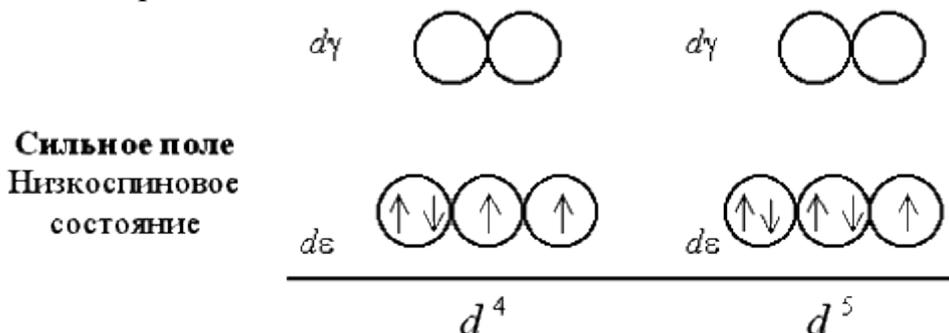
Рассмотрим распределение электронов по $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталям в октаэдрическом поле лигандов. Заселение $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталей происходит в полном соответствии с *правилом Гунда* и *принципом Паули*. При этом независимо от значения параметра расщепления первые три электрона занимают квантовые ячейки $d\varepsilon$ -подуровня:



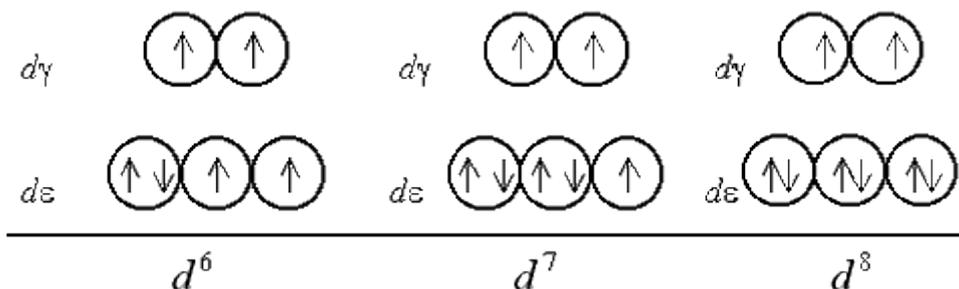
Если число электронов на d -подуровне комплексообразователя больше трех, для размещения их по расщепленным подуровням появляется две возможности. При низком значении параметра расщепления (слабое поле лигандов) электроны преодолевают энергетический барьер, разделяющий $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбитали; четвертый, а затем и пятый электроны заселяют атомные орбитали $d\gamma$ -подуровня. При сильном поле лигандов и высоком значении Δ_0 заселение четвертым и пятым электроном $d\gamma$ -подуровня исключено; происходит заполнение $d\varepsilon$ -орбиталей.



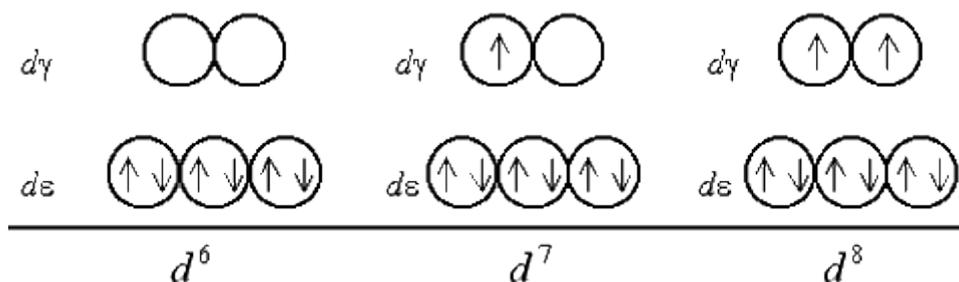
При слабом поле лигандов заселяющие атомные орбитали 4 или 5 электронов имеют параллельные спины, поэтому получаемый комплекс оказывается сильнопарамагнитен. В сильном поле лигандов образуются одна, а затем две электронные пары на $d\varepsilon$ -подуровне, так что парамагнетизм комплекса оказывается гораздо слабее.



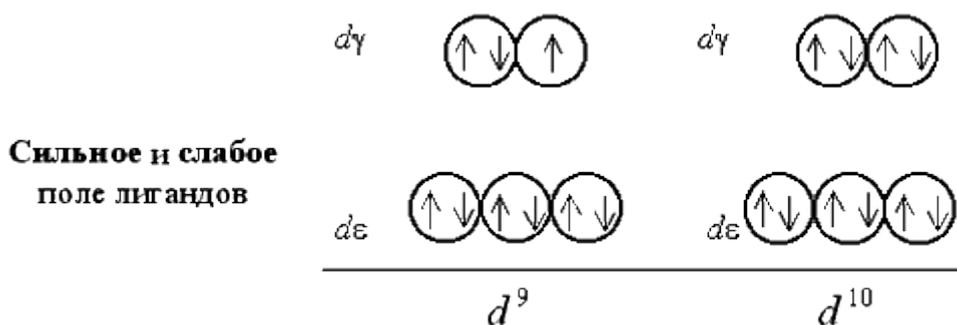
Шестой, седьмой и восьмой электроны в случае слабого поля оказываются снова на $d\varepsilon$ -подуровне, дополняя конфигурации до электронных пар (одной в случае d^6 , двух – d^7 и трех – d^8):



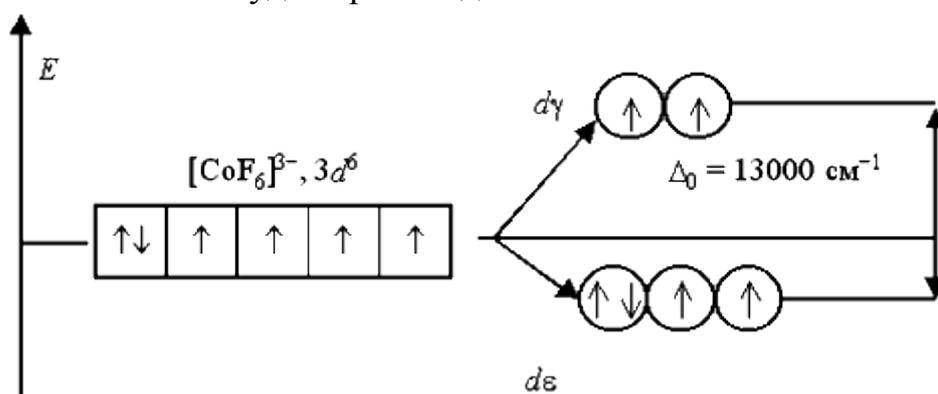
В случае сильного поля лигандов шестой электрон заселяет $d\varepsilon$ -АО, приводя к диамагнетизму комплекса, после чего седьмой и восьмой электроны поступают на $d\gamma$ -подуровень:



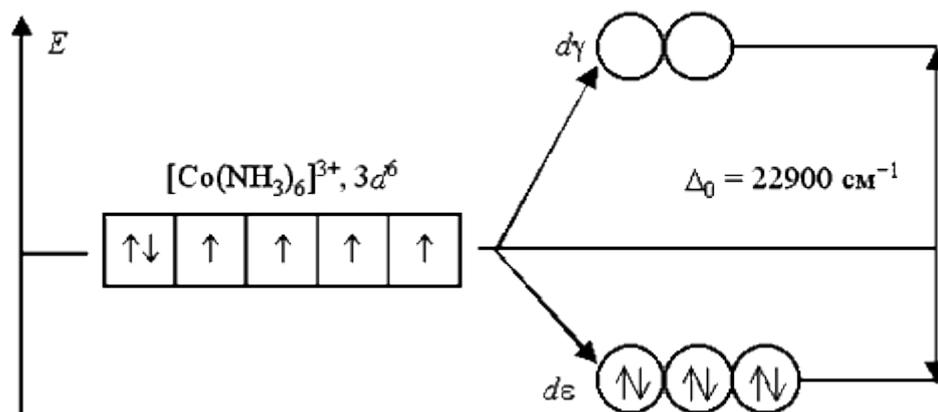
Очевидно, при восьмиэлектронной конфигурации различия в строении между комплексами с лигандами слабого и сильного поля исчезают. Заселение орбиталей девятым и десятым электроном также не различается для комплексов обоих типов:



Рассмотрим электронное строение октаэдрических комплексных ионов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ и $[\text{CoF}_6]^{3-}$. В соответствии с расположением в спектрохимическом ряду, аммиак NH_3 относится к числу лигандов сильного поля, а фторид-ион F^- – слабого поля. Следовательно, заселение электронами атомных орбиталей в данных комплексах будет происходить по схеме:

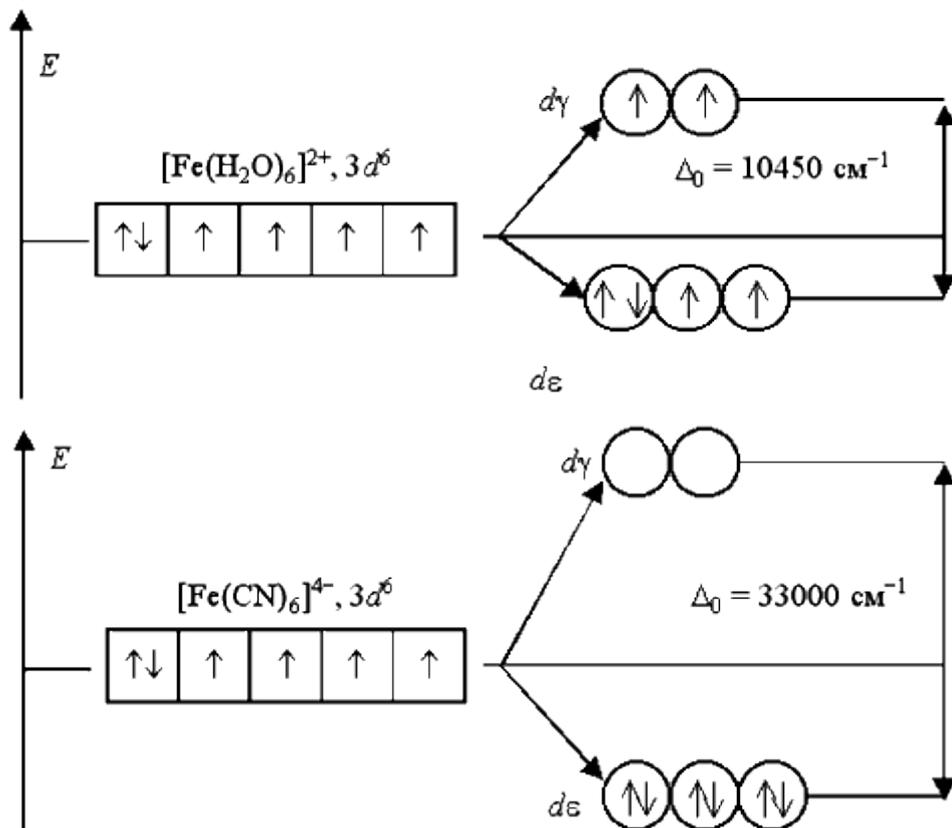


В анионе $[\text{CoF}_6]^{3-}$ лиганды F^- создают слабое кристаллическое поле ($\Delta_0 = 13000 \text{ см}^{-1}$), и все электроны исходной $3d^6$ -АО размещаются на $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталях без какого-либо спаривания. Комплексный ион является высокоспиновым, содержит четыре неспаренных электрона, поэтому он парамагнитен.



В ионе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лиганды NH_3 создают сильное кристаллическое поле ($\Delta_0 = 22900 \text{ см}^{-1}$), все $3d^6$ -электроны размещаются на более энергетически выгодной $d\varepsilon$ -орбитали. Переход электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -орбитали невозможен из-за слишком высокого энергетического барьера. Поэтому данный комплексный катион является низкоспиновым, он не содержит неспаренных электронов и диамагнитен.

Аналогичным образом могут быть представлены схемы распределения электронов по орбиталям в октаэдрическом поле для ионов $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

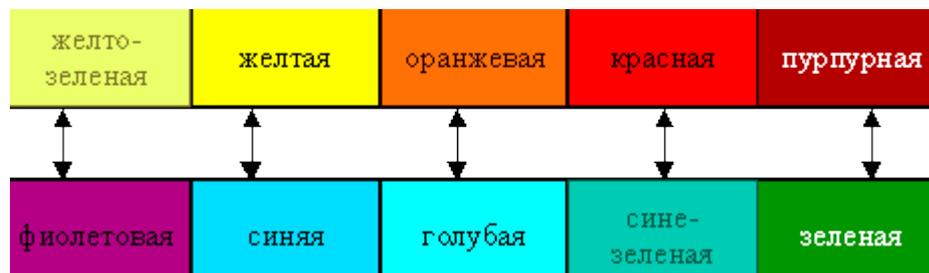


Лиганды H_2O создают слабое поле; обмен электронами между $d\varepsilon$ - и $d\gamma$ -орбиталями не вызывает затруднений и поэтому число неспаренных электронов в комплексном ионе такое же, как и в условном ионе Fe^{+2} . Получаемый аквакомплекс – высокоспиновой, парамагнитный. Наоборот, лиганды CN^- вызывают значительное расщепление d -АО, составляющее 33000 cm^{-1} . Это значит, что существует сильная тенденция к размещению всех электронов на $d\varepsilon$ -орбиталях. Выигрыш энергии, получаемый при таком заселении орбиталей, много больше энергетических затрат, обусловленных спариванием электронов.

Многие комплексные соединения в кристаллическом состоянии и водном растворе отличаются яркой окраской. Так, водный раствор, содержащий катионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, окрашен в интенсивно синий цвет, катионы $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ придают раствору фиолетовую окраску, а катионы $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ – красную. Теория кристаллического поля позволяет объяснить появление той или иной окраски у комплексных соединений.

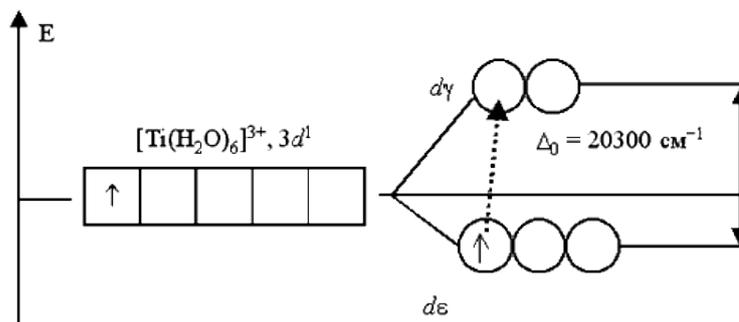
Если через раствор или кристаллический образец вещества пропускать свет видимой части спектра, то в принципе возможны три варианта физического поведения образца: отсутствие поглощения света любой длины волны (образец вещества бесцветен, хотя может иметь полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра); полное поглощение света во всем интервале длин волн (образец будет казаться черным); наконец, поглощение света только определенной длины волны (тогда образец будет иметь цвет,

дополнительный к поглощенному узкому участку спектра). Таким образом, цвет раствора или кристаллов определяется частотой полос поглощения видимого света:



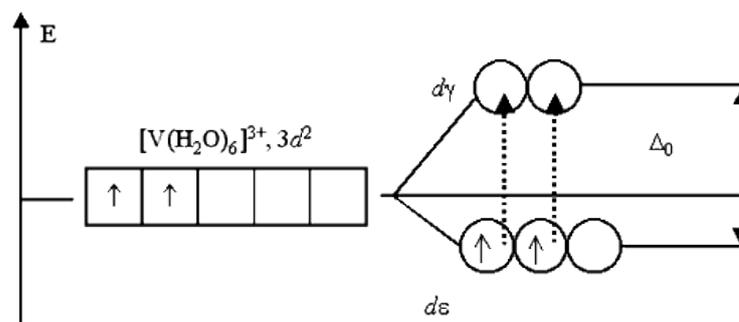
Поглощение квантов света комплексами (например, имеющими октаэдрическое строение) объясняется взаимодействием света с электронами, находящимися на $d\varepsilon$ -подуровне, сопровождаемое их переходом на вакантные орбитали $d\gamma$ -подуровня.

Например, при пропускании света через водный раствор, содержащий катионы гексаакватитана(III) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, обнаруживается полоса поглощения света в желто-зеленой области спектра (20300 см^{-1} , $\lambda \approx 500 \text{ нм}$). Это связано с переходом единственного электрона комплексообразователя с $d\varepsilon$ -АО на $d\gamma$ -подуровень:



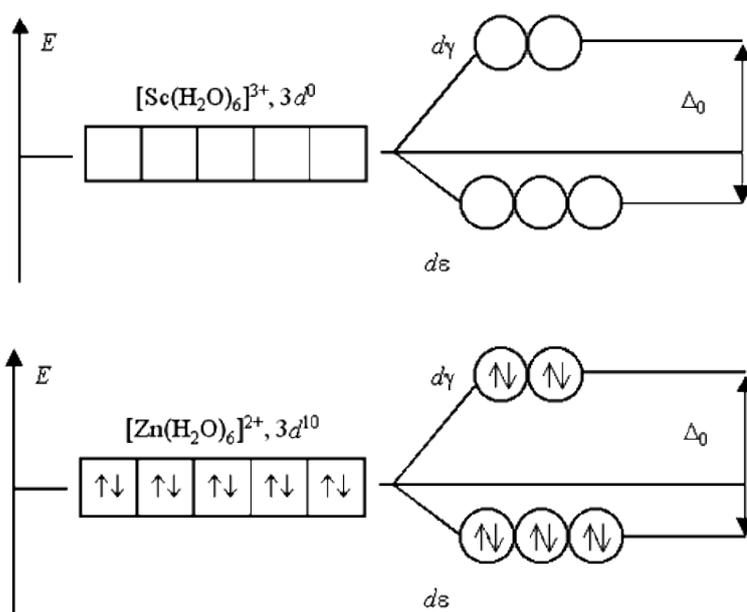
Поэтому раствор, содержащий $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, приобретает фиолетовый цвет (дополнительный к поглощенному желто-зеленому).

Раствор соли ванадия $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ имеет зеленый цвет. Это также обусловлено соответствующими переходами электронов при поглощении ими части энергии светового луча. В основном состоянии, при электронной конфигурации ванадия(III) $3d^2$, два неспаренных электрона занимают $d\varepsilon$ -подуровень:



Существует всего два варианта перехода двух электронов на $d\gamma$ -подуровень: либо оба электрона занимают $d\gamma$ -АО, либо только один из них. Любые другие переходы электронов, связанные с уменьшением суммарного спина, запрещены. Указанным переходам электронов, получивших избыточную энергию, соответствует полоса поглощения около 400 нм в спектре поглощения раствора хлорида гексаакваванадия(III). Поглощение пурпурно-фиолетовой области спектра дает дополнительный цвет раствора – ярко-зеленый.

Если комплексообразователь имеет электронную конфигурацию d^0 или d^{10} , то переходы электронов с $d\varepsilon$ - на $d\gamma$ -подуровень или наоборот невозможны либо из-за отсутствия электронов, либо из-за отсутствия вакантных орбиталей. Поэтому растворы комплексов с такими комплексообразователями, как Sc(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II) и т.п., не поглощают энергии в видимой части спектра и кажутся бесцветными:



Избирательность поглощения света зависит не только от комплексообразователя и степени его окисления, но и от вида лигандов. При замене в комплексном соединении лигандов, находящихся в левой части спектрохимического ряда, на лиганды, создающие сильное электростатическое поле, наблюдается увеличение доли энергии, поглощаемой электронами из проходящего света и как следствие – уменьшение длины волны соответствующей полосы поглощения. Так, водный раствор, содержащий катионы тетрааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, окрашен в голубой цвет, а раствор сульфата тетраамминмеди(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ имеет интенсивно синюю окраску.

Способность химического элемента образовывать комплексы является одним из его важнейших свойств и определяется в основном строением электронной оболочки, т.е. положением элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева. Под способностью элемента к комплексообразованию можно понимать как устойчивость образуемых ими комплексов, так и разнообразие их типов. s -элементы не относятся к типичным комплексообразователям (за исключением бериллия и отчасти магния). Для бериллия известен широкий

круг комплексных ионов, например $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ и внутрикомплексных соединений, причем в большинстве комплексов бериллия во внутреннюю сферу входят кислородсодержащие лиганды.

Способность к комплексообразованию во IIА-группе резко уменьшается по ряду $\text{Be} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ra}$ и уже кальций, как и щелочные элементы, практически не имеет устойчивых комплексных соединений.

p-элементы могут быть в зависимости от положения в Периодической системе, и типичными комплексообразователями, и лигандами.

Для галогенов более характерна роль лигандов. Однако в анионгалогенатах такие элементы VIIА-группы, как At, I, Br выполняют и функции комплексообразователей. У элементов VIA-группы - халькогенов - способность к комплексообразованию увеличивается от кислорода к полонию, по мере увеличения металличности. Теллур и полоний являются комплексообразователями в различных ацидокомплексах типа $\text{Cs}[\text{TeBr}_6]$.

Среди элементов VA и IVA-групп наибольшей склонностью к комплексообразованию обладают Sb, Bi, Sn и Pb, причем эти элементы образуют и различные многоядерные комплексные соединения. Все элементы IIIА-обладают достаточно высокой комплексообразующей способностью. Минимальная способность к комплексообразованию наблюдается у элементов VIIА-группы. *d*-элементы, как правило, являются типичными комплексообразователями, причем максимальная способность к комплексообразованию принадлежит элементам VIIIБ-группы. Вообще говоря, для *d*-элементов известны почти все типы комплексных соединений.

Характерной особенностью *d*-элементов является их способность образовывать прочные комплексы не только с анионными лигандами, но и с нейтральными, например, с молекулами CO, NH₃, H₂O, NO, ненасыщенными углеводородами и т.д.

Во многих комплексных соединениях *d*-элементы находятся в низшей степени окисления (часто – нулевой). Пониженная степень окисления элемента-комплексообразователя стабилизируется наличием *d*(π)-*p*(π)-связи с участием заполненных электронами орбиталей комплексообразователя и вакантных орбиталей лигандов.

Упражнения и задачи

1. Каков механизм образования донорно-акцепторной связи? Укажите донор и акцептор в следующих комплексных ионах:



2. Назовите следующие комплексные соединения: $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{NO}_3)_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

3. Напишите формулы следующих комплексных соединений: тетрациано – (II) цинкаттетраммин меди (II), триоксалата – (III) родиат калия, хлорид бромтетраамминаквахрома (III), трихлоротриамминкобальт (III). К какому типу относится каждое из комплексных соединений.

4. Представьте координационные формулы следующих соединений: $2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{PtCl}_4$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4\cdot\text{CuC}_2\text{O}_4$, $\text{KCl}\cdot\text{AuCl}_3$, $2\text{Ca}(\text{CN})_2\cdot\text{Fe}(\text{CN})_2$.

5. Для комплексного соединения $\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{OH})_6]$ укажите: а) комплексобразователь; б) лиганды; в) координационное число комплексобразователя.

Напишите уравнение электролитической диссоциации этого комплексного соединения в водном растворе и выражение константы нестойкости комплексного иона.

6. Определить степень окисления иона-комплексобразователя в следующих комплексных соединениях: $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $\text{Al}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{I}_2]_3$, $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$.

7. Найти заряды комплексных частиц и указать среди них катионы, анионы и неэлектролиты: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{PO}_4]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$.

8. Назвать следующие электронейтральные комплексные соединения: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{PO}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

9. Химические названия желтой и красной кровяной соли: гексацианоферрат (II) калия и гексацианоферрат (III) калия. Написать формулы этих солей.

10. Написать формулы перечисленных комплексных неэлектролитов:

а) тетраамминфосфатохром; б) диамминдихлороплатина; в) триамминтрихлорокобальт; г) диамминтетрахлороплатина. В каждом из комплексов указать степень окисления комплексобразователя.

Контрольные задания

Задание 1. Комплексные соединения

1 - 5. Определите заряд комплексного иона, к.ч. и степень окисления комплексобразователя в соединениях:

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{Na}[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]$; $\text{K}_2[\text{MoF}_8]$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$;
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$; $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$; $\text{Rb}[\text{SbBr}_6]$; $\text{K}[\text{SbCl}_6]$; $\text{Na}[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]$;
 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.

Назовите указанные соединения. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Напишите выражение для константы нестойкости комплексов.

6 - 10. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений:

а) $\text{PtCl}_4\cdot 6\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_4\cdot 4\text{NH}_3$; (к.ч. $\text{Pt}^{4+} = 6$);

б) $\text{CoCl}_3\cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3\cdot 5\text{NH}_3$; $\text{CoCl}_3\cdot 4\text{NH}_3$ (к.ч. $\text{Co}^{3+} = 6$);

в) $\text{AgCl}\cdot 2\text{NH}_3$; $\text{AgCN}\cdot \text{KCN}$; $\text{AgNO}_2\cdot \text{NaNO}_2$ (к.ч. $\text{Ag}^+ = 2$);

г) $3\text{NaNO}_2\cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$; $\text{CoCl}_3\cdot 3\text{NH}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{KNO}_2\cdot \text{NH}_3\cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_6$
(к.ч. $\text{Co}^{3+} = 6$)

д) $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$; $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{KCl}$; $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (к.ч. $\text{Pt}^{2+} = 4$)

Назовите соединения. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какие соединения являются неэлектролитами?

11 - 15. Определите, чему равен заряд следующих комплексных ионов: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{HgBr}_4]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы. Назовите.

16 - 20. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в ионах: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Напишите выражения для констант нестойкости этих комплексных ионов. расположите их в порядке возрастания прочности.

	Кнест.		Кнест.
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1,0 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$		

21 - 25. Из сочетания частиц Cr^{3+} , H_2O , Cl^- и K^+ можно составить 7 координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Составьте формулы других шести соединений, напишите уравнения их диссоциации в водных растворах. Назовите.

26 - 30. При прибавлении раствора KCN к раствору $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ образуется растворимое комплексное соединение $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнение реакции. Константа нестойкости какого иона больше?

Задание 2. На основании данных:

№ п/п	Комплексообразователь	Координ. число	Лиганды	Ионы внешней сферы	Формула	Название
1	2	3	4	5	6	7
1,16	Co^{3+}	6	NO_2^-	Na^+		
2,17	Hg^{2+}	4	CN^-	NH_4^+		
3,18	Al^{3+}	4	OH^-	K^+		
4,19	Cu^+	2	CNS^-	K^+		
5,20	Au^{3+}	4	Cl^-	Na^+		
6,21	Zn^{2+}	4	NH_3	NO_3^-		

1	2	3	4	5	6	7
7,22	Hg ²⁺	4	I ⁻	NH ₄ ⁺		
8,23	Co ²⁺	4	CNS ⁻	K ⁺		
9,24	Cd ²⁺	4	NH ₃	NO ₂ ⁻		
10,25	Ni ³⁺	6	NH ₃	SO ₄ ²⁻		
11,26	Pt ⁴⁺	6	I ⁻	NH ₄ ⁺		
12,27	Cr ³⁺	6	H ₂ O	Cl ⁻		
13,28	Ag ⁺	2	NH ₃	SO ₄ ²⁻		
14,29	Ag ⁺	2	CN ⁻	K ⁺		
15,30	Hg ²⁺	4	NH ₃	Cl ⁻		

- а) составьте формулы комплексных соединений;
 б) напишите уравнения реакций диссоциации соединений;
 в) назовите комплексные соединения.

Задание 3.

Составьте молекулярное и ионное уравнения реакции получения комплексного соединения. Покажите механизм образования связи между лигандами и комплексообразователем. Определите геометрию комплекса. Назовите комплексное соединение. Напишите математическое выражение константы нестойкости.

- 1,16. Из дигидроксида меди и гидроксида аммония (к.ч.=4).
 2,17. Из цианида калия и цианида золота (к.ч.=2).
 3,18. Из диiodида ртути и иодида калия (к.ч.=4).
 4,19. Из тригидроксида кобальта и гидроксида аммония (к.ч.=6, d - электроны спариваются).
 5,20. Из хлорида серебра и гидроксида аммония (к.ч.=2).
 6,21. Из фторида натрия и трифторида алюминия (к.ч.=6).
 7,22. Из сульфата цинка и гидроксида аммония (к.ч.=4).
 8,23. Из цианида серебра и цианида калия (к.ч.=2).
 9,24. Из цианида меди (II) и цианида натрия (к.ч.=4).
 10,25. Из цианида калия и цианида железа (II) (к.ч.=6, d - электроны спариваются).
 11,26. Из хлорида меди (II) и гидроксида аммония (к.ч.=2).
 12,27. Из дигидроксида никеля и гидроксида аммония (к.ч.=6, нет спаривания d-электронов).
 13,28. Из сульфата кадмия и гидроксида аммония (к.ч.=4).
 14,29. Из ортофосфора серебра и гидроксида аммония (к.ч.=2).
 15,30. Из цианида натрия и цианида железа (III) (к.ч.=6, d - электроны спариваются)

Окислительно – восстановительные реакции

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – это химические реакции, при протекании которых степени окисления элементов изменяются.

Изменение степеней окисления в ходе ОВР обусловлено полным или частичным переходом электронов от атомов одного элемента к атомам другого элемента. Любая ОВР представляет собой совокупность процессов отдачи и присоединения электронов.

Процесс отдачи электронов называется *окислением*. В результате процесса окисления алгебраическая величина степени окисления элемента повышается.

Процесс присоединения электронов называется *восстановлением*. В результате процесса восстановления алгебраическая величина степени окисления понижается.

Частицы (атомы, молекулы, ионы), которые отдают электроны, называются *восстановителями*.

Частицы, которые присоединяют электроны, называются *окислителями*.

В общем виде окислительно-восстановительную реакцию можно представить следующей схемой:



Важнейшие окислители и восстановители

Свойства сложных веществ обусловлены наличием в их составе элементов с переменной степенью окисления. Если в состав вещества входит элемент с высшей степенью окисления, он может только понижать ее, т.е. участвовать в процессе восстановления. Следовательно, данное вещество может только присоединять электроны и выступать только в роли окислителя.

Например, свойства KMnO_4 определяются степенью окисления марганца. Марганец в KMnO_4 имеет высшую степень окисления +7, поэтому KMnO_4 может быть только окислителем.

Если в состав вещества входит элемент с низшей степенью окисления, он может только повышать ее, т.е. участвовать в процессе окисления. Следовательно, данное вещество может только отдавать электроны и выступать только в роли восстановителя.

Например, свойства аммиака NH_3 определяются степенью окисления азота. Азот в NH_3 имеет низшую степень окисления -3, поэтому NH_3 может быть только восстановителем.

Если в состав вещества входит элемент с промежуточной степенью окисления, он может как повышать, так и понижать ее, т.е. может участвовать и в процессе окисления, и в процессе восстановления. Следовательно, данное

вещество может быть и окислителем, и восстановителем, в зависимости от второго участника реакции.

Важнейшими *окислителями* являются:

а) простые вещества – неметаллы с наибольшими значениями электроотрицательности – фтор F_2 , кислород O_2 ;

б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в высшей степени окисления – $KMnO_4$, хроматы и дихроматы (например, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$), HNO_3 и ее соли – нитраты, концентрированная H_2SO_4 , оксид свинца (IV) PbO_2 , хлорная кислота $HClO_4$ и ее соли – перхлораты и др.

Важнейшими *восстановителями* являются:

а) все простые вещества – металлы. Наиболее активными восстановителями являются щелочные и щелочноземельные металлы, магний Mg , алюминий Al , цинк Zn ;

б) сложные вещества, молекулы которых содержат элементы в низшей степени окисления – CH_4 , силан SiH_4 , NH_3 , фосфин PH_3 , нитриды и фосфиды металлов (например Na_3N , Ca_3P_2), H_2S и сульфиды металлов, галогеноводороды HI , HBr , HCl и галогениды металлов, гидриды металлов (например, NaH , CaH_2) и др.

Среди веществ, содержащих элементы в промежуточных степенях окисления, есть вещества, для которых более характерными являются или окислительные, или восстановительные свойства. Обычно являются *окислителями* галогены Cl_2 и Br_2 , хлорноватистая кислота $HClO$ и ее соли – гипохлориты, хлораты ($KClO_3$ и др.), оксид марганца (IV) MnO_2 , соли трехвалентного железа ($FeCl_3$ и др.). Как правило в роли *восстановителей* выступают H_2 , C , оксид углерода (II) CO , сульфиты металлов (Na_2SO_3 и др.), соли двухвалентного железа ($FeSO_4$ и др.).

Эквиваленты окислителей и восстановителей

Эквивалентом вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с одним молем атомов водорода. Если водород выступает в качестве восстановителя (или окислителя), то 1 моль его атомов высвобождает (или присоединяет) 1 моль электронов:



Поэтому *эквивалентом окислителя (восстановителя)* называется такое его количество, которое, восстанавливаясь (окисляясь), присоединяет (высвобождает) 1 моль электронов.

В соответствии с этим, *эквивалентная масса окислителя (восстановителя)* \mathcal{E} равна его молекулярной массе M , деленной на число электронов n , которые присоединяет (высвобождает) одна молекула окислителя (восстановителя) в данной реакции: $\mathcal{E} = M/n$ [г/моль]

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или присоединять разное число электронов, то и его эквивалентная масса может

иметь различные значения. Так, KMnO_4 ($M = 158,0$ г/моль) в зависимости от кислотности среды восстанавливается по-разному.

В кислой среде восстановление протекает по уравнению:

$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, где $n=5$, эквивалент KMnO_4 равен 1/5 моля, а его молярная масса эквивалентна $M_3 = 158,0/5 = 31,6$ г/моль-экв.

В нейтральной и слабощелочной средах уравнение полуреакции восстановления имеет вид:



откуда следует, что $n=3$, эквивалент KMnO_4 равен 1/3 моля, а $M_3 = 158,0/3=52,7$ г/моль-экв.

Наконец, при восстановлении KMnO_4 **в сильнощелочной среде**

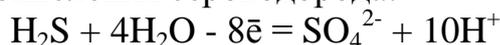
$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$, где $n=1$, эквивалент KMnO_4 равен 1 молю, $M_3 = 158,0$ г/моль-экв.

Пример 1

Вычислить эквивалент и эквивалентную массу сероводорода, если он окисляется до серной кислоты.

Решение

Уравнение процесса окисления сероводорода:



Поскольку одна молекула H_2S , окисляясь, отдает 8 электронов, то эквивалент сероводорода равен 1/8 моля и $M_3 = 34,08/8 = 4,26$ г/моль-экв.

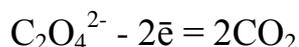
Пример 2

Какую массу оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ можно окислить действием 50 мл 0,2н раствора перманганата калия в кислой среде?

Решение

В 1 л раствора перманганата калия содержится 0,2 эквивалента KMnO_4 , а в 50 мл раствора $0,2 \cdot 0,05 = 0,01$ эквивалента. Согласно закону эквивалентов, при восстановлении этого количества KMnO_4 будет окислено такое же количество восстановителя.

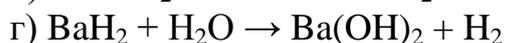
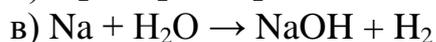
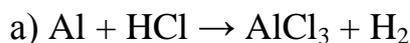
Найдем эквивалентную массу $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Из уравнения полуреакции окисления



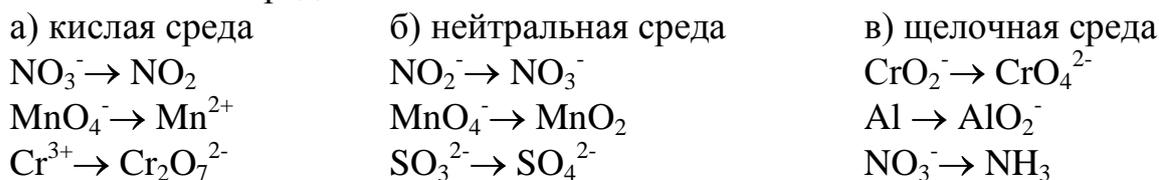
следует, что $M_3 = M/n = 124,1/2 = 62,05$ г/моль-экв. Следовательно, имеющимся количеством KMnO_4 можно окислить $62,05 \cdot 0,01 = 0,62$ г оксалата аммония.

Упражнения и задачи

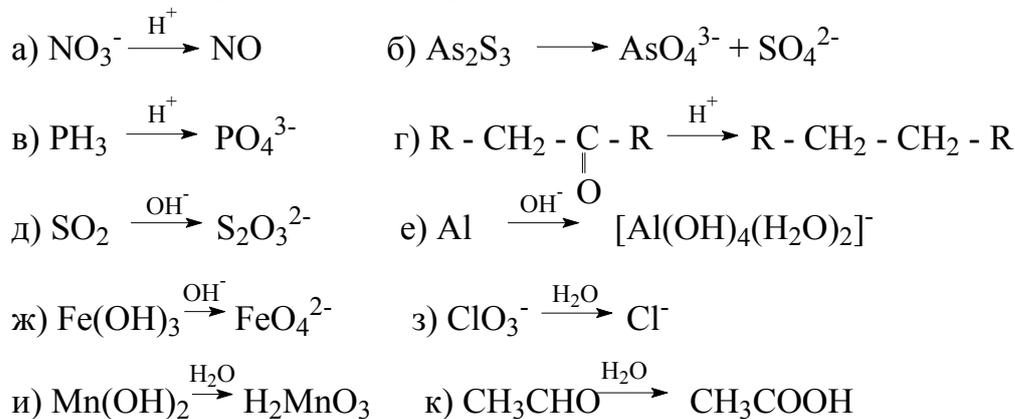
1. Составить уравнения полуреакций окисления и восстановления для следующих реакций и определить, в каких случаях водород служит окислителем и в каких – восстановителем:



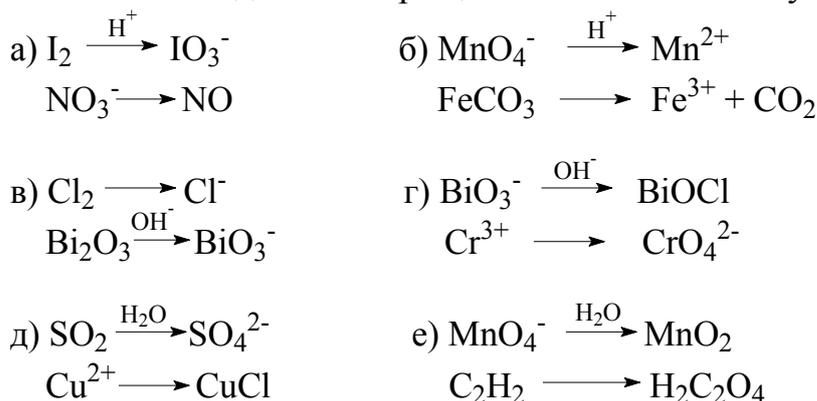
2. Составить уравнения полуреакций окисления или восстановления с учетом кислотности среды:



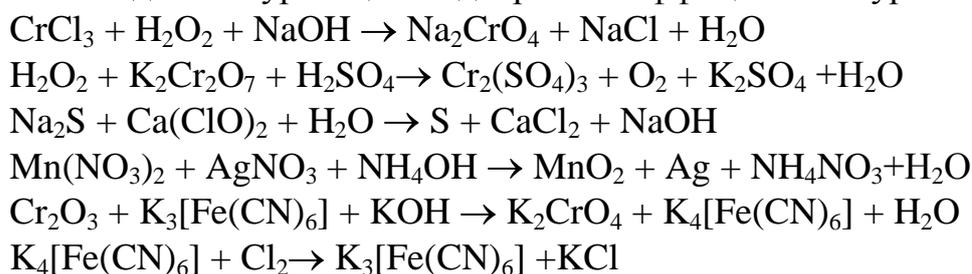
3. Составьте уравнения полуреакций:



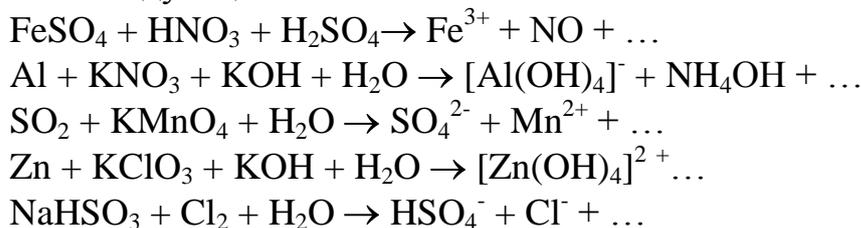
4. Составьте единые сокращенные ионно-молекулярные уравнения:

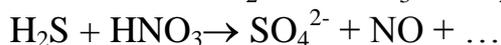
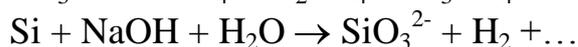
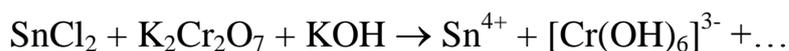


5. Методом полуреакций подберите коэффициенты в уравнениях ОВР:

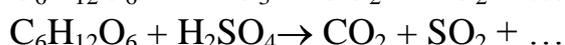
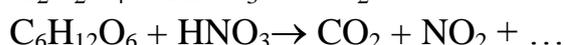
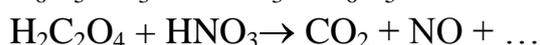
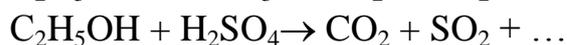
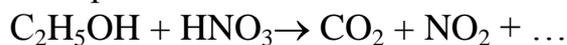


6. Используя метод электронно-ионного баланса, составьте полные уравнения следующих ОВР:

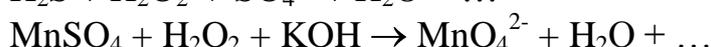




7. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ:



8. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием пероксида водорода:



9. Напишите уравнения реакций между следующими веществами:

а) сульфатом железа (II) и кислородом воздуха в кислой среде;

б) сульфидом аммония и хлором в водном растворе;

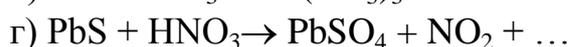
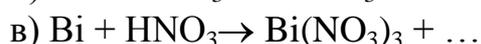
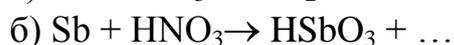
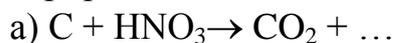
в) иодидом магния и пероксидом водорода в кислой среде;

г) сульфатом хрома (III) и бромом в щелочной среде;

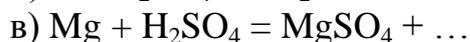
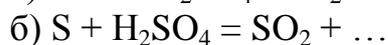
д) азотной кислотой и пиритом FeS_2 ;

е) сульфидом цинка и бромом в щелочной среде.

10. Закончить уравнения реакций, в которых окислителем служит концентрированная азотная кислота:



11. Закончить уравнения реакций, в которых окислителем служит концентрированная серная кислота:



12. Закончить уравнения реакций, написать уравнения в ионно-молекулярной форме:



- б) $\text{NO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
 в) $\text{KI} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \dots$
 г) $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3 + \dots$
 д) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{AsH}_3 + \dots$

13. Закончить уравнения реакций. Обратить внимание на окислительно-восстановительную двойственность элементов, находящихся в промежуточной степени окисленности:

- а) $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{NO} + \dots$
 $\text{KMnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \dots$
 б) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
 $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \dots$
 в) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \dots$
 $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HIO}_3 + \dots$

14. Закончить уравнения реакций, учитывая, что восстановитель содержит два окисляющихся элемента:

- а) $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3$ (конц.) $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \dots$
 б) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \dots$
 в) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \dots$
 г) $\text{FeSO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \dots$

15. Закончить уравнения реакций, записать их в молекулярной форме:

- а) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \dots$
 б) $\text{BiO}_3^- + \text{Cr}^{3+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Bi}^{3+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \dots$
 в) $\text{SeO}_3^{2-} + \text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Se} + \dots$
 г) $\text{IO}_3^- + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$

16. Закончить уравнения реакций, записать их в ионно-молекулярной форме:

- а) $\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
 б) $\text{P} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4 + \dots$
 в) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaBiO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HMnO}_4 + \dots$
 г) $\text{FeS}_2 + \text{HNO}_3$ (конц.) $\rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \dots$
 д) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + \dots$

17. Вычислить эквивалентную массу H_2SO_4 в следующих реакциях:

- а) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (разб.) $= \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
 б) $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) $= \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 в) $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) $= 2\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$

18. Вычислить эквивалентные массы следующих восстановителей: хлорида олова (II); фосфора, если он окисляется до H_3PO_4 ; пероксида водорода, окисляющегося до молекулярного кислорода.

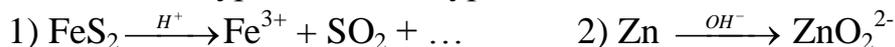
19. Чему равны эквивалент и эквивалентная масса перхлората калия KClO_4 , если он восстанавливается:

- а) до диоксида хлора;
 б) до свободного хлора;
 в) до хлорид-иона?

Контрольные задания

Вариант №1, 16

1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №2, 17

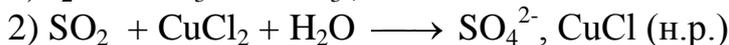
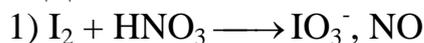
1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №3, 18

1. Составьте уравнения полуреакций:

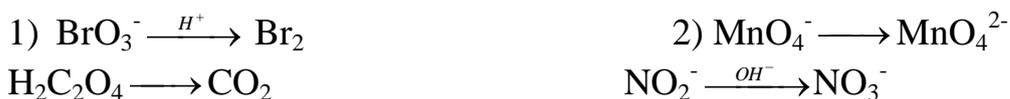


2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:

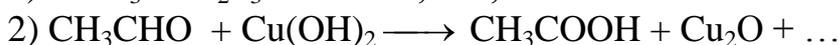


3. Для окислительно-восстановительных процессов:





3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

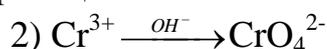
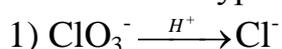
б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

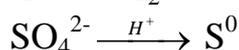
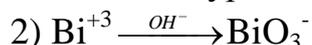
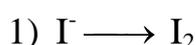
г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №7, 22

1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

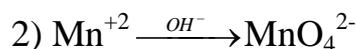
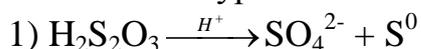
б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

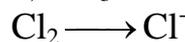
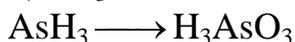
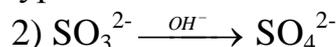
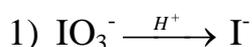
г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №8, 23

1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

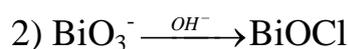
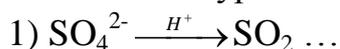
б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

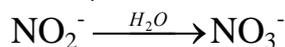
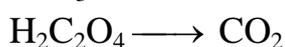
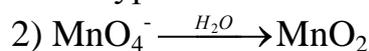
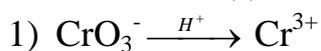
г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №9, 24

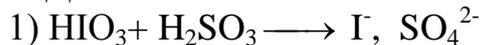
1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

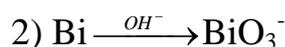
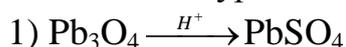
б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

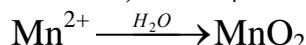
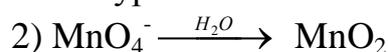
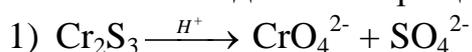
г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №10, 25

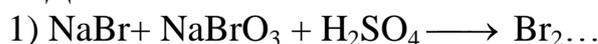
1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

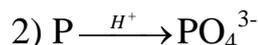
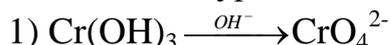
б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

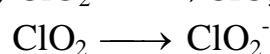
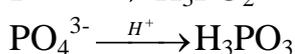
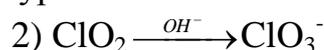
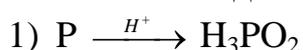
г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №11, 26

1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №12, 27

1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

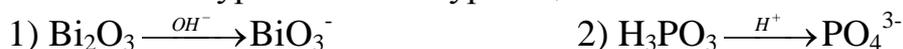
б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №13, 28

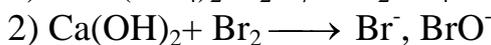
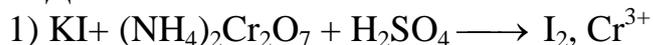
1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

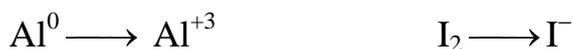
Вариант №14, 29

1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:





3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Вариант №15, 30

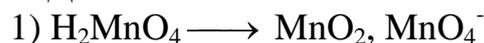
1. Составьте уравнения полуреакций:



2. Составьте единые сокращенно-ионные уравнения ОВР:



3. Для окислительно-восстановительных процессов:



а) определите коэффициенты методом полуреакций;

б) укажите число электронов, участвующих в процессах окисления и восстановления, в окислительно-восстановительном процессе;

в) назовите окислитель и восстановитель;

г) рассчитайте значения молярных масс эквивалентов окислителей и восстановителей.

Общая характеристика p – элементов III A и IV A групп

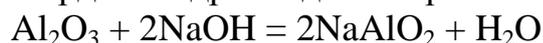
В III A – группу периодической системы Д.И. Менделеева входят бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Все они являются p – элементами, так как их атомы содержат на внешнем энергетическом уровне по три электрона в состоянии s^2p^1 . При незначительной затрате энергии осуществляется переход $s^2p^1 \rightarrow s^1p^2$. Поэтому элементы III A – группы образуют соединения, в которых проявляют степень окисления +3 (бор также и –3) и +1, хотя для таллия более устойчивой является степень окисления +1.

Внутри группы с возрастанием заряда ядра (а следовательно, и числа энергетических уровней) металлические свойства усиливаются. Алюминий является металлом, хотя и нетипичным. Химические связи, образуемые им, имеют более ионный характер. Оксид алюминия не растворяется в воде и с ней не реагирует. Он амфотерен: взаимодействует с кислотами (правда, с большим трудом) и щелочами:

а) с соляной кислотой:



б) при сплавлении с твердым гидроксидом натрия:



в) с раствором гидроксида натрия:



Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ – белое твердое вещество, в воде практически нерастворим. Получается косвенным путем – из солей алюминия действием на них щелочей:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид. При взаимодействии с кислотами образует соли, содержащие катионы алюминия; при взаимодействии со щелочами образует соли, в которых алюминий входит в состав аниона.

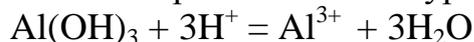
В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах обычно рассматривается как процесс образования гидроксо солей (гидроксокомплексов). В этом случае взаимодействие со щелочью можно представить уравнением



или в ионной форме:



Растворение в кислоте можно выразить ионным уравнением:



Оксидная пленка на алюминии защищает его от коррозии. Она разрушается при действии соляной и серной кислот, едких щелочей. Концентрированная серная кислота пассивирует алюминий, т.е. упрочняет его оксидную пленку на поверхности. В отсутствие пленки алюминий обладает высокой восстановительной активностью (его $E^\circ = -1,67\text{В}$).

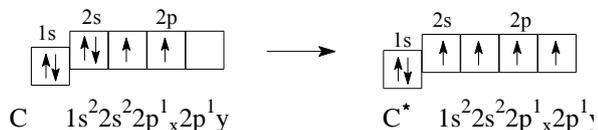
Бор относится к микроэлементам. Биологическое действие бора еще недостаточно изучено. Известно, что бор входит в состав зубов и костей, очевидно, в виде труднорастворимых солей борной кислоты с катионами металлов. Установлено, что бор участвует в углеродно-фосфатном обмене, взаимодействует с рядом биологически активных соединений. Употребление пищевых продуктов с большим содержанием бора нарушает в организме обмен углеводов и белков, что приводит к возникновению кишечных заболеваний.

Алюминий относится к примесным микроэлементам. Алюминий концентрируется главным образом в сыворотке крови, легких, печени, костях, почках, ногтях, волосах, входит в структуру нервных оболочек мозга человека. Суточное потребление алюминия человеком составляет 46 мг. Алюминий влияет на развитие эпителиальной и соединительной тканей, на регенерацию костных тканей, влияет на обмен фосфора. Избыток алюминия в организме тормозит синтез гемоглобина.

Биологическая роль галлия в живых организмах почти не выяснена. В настоящее время биологическое действие индия неизвестно.

IVA – группу периодической системы Д.И. Менделеева составляют р – элементы: углерод, кремний, германий, олово и свинец. Атомы этих элементов на внешнем энергетическом уровне содержат по 4 электрона в состоянии s^2p^2 , чем объясняется сходство их химических свойств.

Схема перехода атома углерода в возбужденное состояние может быть представлена так:



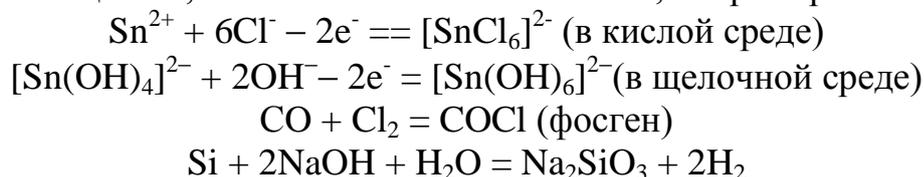
Подобные схемы можно отобразить и для остальных элементов группы. Из них следует, что в обычном состоянии эти элементы двухвалентны, так как их атомы имеют на внешнем уровне два неспаренных электрона.

В соединениях эти элементы проявляют степень окисления, равную +4 и –4, так как их атомы могут отдавать и принимать по четыре электрона (однако эта способность выражена слабо из-за малых размеров атомов и высокой энергии ионизации). Они проявляют также степень окисления +2, причем последняя с увеличением заряда ядра становится более характерной.

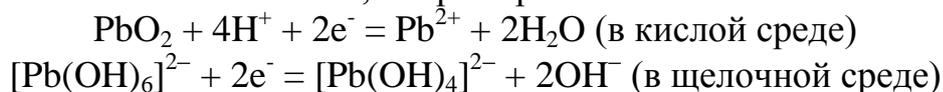
Химические связи в соединениях углерода, кремния, германия, олова (IV) и свинца (IV) носят ковалентный или преимущественно ковалентный характер, а в соединениях Sn(II) и Pb(II) – смешанный или преимущественно ионный. Олово и свинец – менее типичные и менее активные металлы, чем металлы IA-, IIA-, IIIA-групп, германий – полупроводник.

Элементы этой группы образуют оксиды типа ЭО и ЭО₂, а водородные соединения – типа ЭН₄. Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидроксиды остальных элементов амфотерны, причем кислотные свойства сильнее выражены у германия, а основные у свинца. От углерода к свинцу уменьшается прочность водородных соединений ЭН₄: СН₄ – прочное вещество, а РbН₄ в свободном виде не выделен.

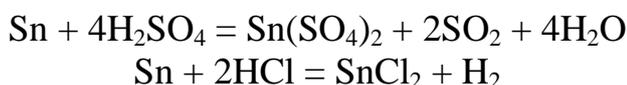
Элементы IVA – группы в свободном состоянии являются восстановителями. Поскольку для них, кроме свинца, более устойчивой является степень окисления +4, то и соединения со степенью окисления +2, как и элементарные вещества, являются восстановителями, например:



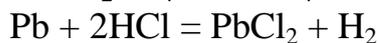
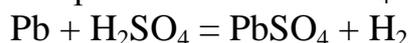
Соединения же свинца (II) весьма устойчивы. Поэтому соединения свинца (IV) являются окислителями, например:



Олово хорошо растворяется в концентрированных растворах H₂SO₄ и HCl:



Свинец не растворяется в серной и соляной кислотах, так как покрывается пленками малорастворимых солей PbSO_4 и PbCl_2 :



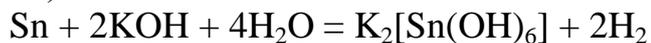
Однако с концентрированной серной кислотой образует растворимую соль – гидросульфат свинца $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$ – и растворяется в такой кислоте.

Германий и олово растворяются в концентрированной азотной кислоте, образуя германиевую H_2GeO_3 и оловянную H_2SnO_3 кислоты. Олово к тому же реагирует и с разбавленной азотной кислотой:



Свинец взаимодействует и с разбавленной, и с концентрированной азотной кислотой с образованием нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Углерод и кремний не взаимодействуют с разбавленными соляной и серной кислотами, но окисляются концентрированной азотной кислотой при нагревании.

При нагревании кремний, олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей (германий взаимодействует со щелочью лишь в присутствии окислителей):



По содержанию в организме человека (21,15%) углерод относится к микроэлементам. Он входит в состав всех тканей и клеток в форме белков, жиров, углеводов, витаминов, гормонов.

Кремний относится к примесным микроэлементам. Больше всего кремния в печени, надпочечниках, волосах, хрусталике. С нарушением обмена кремния связывает возникновение гипертонии, ревматизма, язвы, малокровия.

Германий относится к микроэлементам. Биологическая роль окончательно не выяснена. Соединения германия усиливают процессы кровообращения в костном мозге. Известно также, что соединения германия малотоксичны.

Олово относится к микроэлементам. Сведения о биологической роли противоречивы. Олово попадает в организм человека с кислыми продуктами, консервированными в жестяных банках, покрытых слоем олова.

Свинец и его соединения, особенно органические, весьма токсичны. Соединения свинца влияют на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат. Установлено, что свинец – один из элементов, присутствие которых в продуктах питания влияет на развитие кариеса. Существуют многочисленные доказательства постепенного накопления свинца в растениях и тканях животных и человека в результате повседневного загрязнения окружающей среды свинцом. С пищей, водой, атмосферным воздухом человек ежедневно поглощает до 100 мг свинца. Безопасным для человека считают суточное поступление 0,2 – 2 мг свинца.

Упражнения и задачи

1. Чем объяснить сильное отличие в свойствах бора и алюминия?
2. Почему алюминий не вытесняет водород из воды, но легко вытесняет его из водного раствора щелочи?
3. Объяснить различное действие NH_4OH и NaOH на растворы солей алюминия.
4. Написать уравнения реакций, если: а) алюминий вводится в щелочной раствор нитрата калия; б) карбид алюминия растворяется в концентрированном растворе щелочи.
5. Объяснить, почему для получения CO_2 лучше действовать на мрамор соляной кислотой, а не серной.
6. Как относятся к нагреванию карбонаты и гидрокарбонаты калия, натрия, магния и кальция.
7. На каких подуровнях находятся валентные электроны у р-элементов IVА-группы? Какая степень окисления более характерна для германия, олова и свинца?
8. Какая соль сильнее гидролизуется при одинаковых условиях – гидрокарбонат или карбонат натрия? Почему?
9. Написать формулы возможных гидроксидов элементов IVА-группы и указать их характер (кислотный, основной, амфотерный).
10. Какой из оксидов и почему обладает более кислотными свойствами: SnO_2 или GeO_2 ; PbO или SnO ; PbO или PbO_2 ?
11. Какая из солей больше подвергается гидролизу: SnCl_2 или SnCl_4 ; $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

Общая характеристика элементов VIII группы

Побочную подгруппу VIII группы составляют девять элементов: железо Fe, кобальт Co, никель Ni, рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir, платина Pt. К этой же подгруппе относятся два искусственно полученных элемента - №108 хасий Hs и №109 мейтнерий Mt.

Сходные по свойствам элементы образуют семейства. Железо, кобальт, никель образуют **семейство железа**. Остальные элементы побочной подгруппы VIII группы составляют **семейство платиновых металлов**.

Наибольший интерес представляют металлы семейства железа. Атомы этих металлов имеют одинаковое число электронных слоев (четыре). На внешнем электронном слое у этих элементов по два электрона ($\dots ns^2$). Они являются d-элементами, так как электронами заполняются d-орбитали предпоследнего электронного слоя.

Металлы семейства железа похожи по свойствам. Все эти металлы имеют большую прочность, пластичность, ковкость. Все они ферромагнитны. Железо, кобальт, никель и особенно их сплавы являются важнейшими материалами для современной техники.

В соединениях они обычно проявляют степени окисления +2 и +3. С этими степенями окисления они образуют оксиды: ЭО и Э₂O₃, которым

соответствуют гидроксиды $\text{Э}(\text{OH})_2$ и $\text{Э}(\text{OH})_3$. Причем устойчивость в ряду Fe – Co – Ni устойчивость соединению с низшей валентностью элемента возрастает, а с внешней падает.

Железо – самый распространенный после алюминия металл на земном шаре. Его масса составляет 4% всей массы земной коры.

Железо, кобальт и никель представляют собой блестящие белые металлы с сероватым (Fe, Co) или серебристым (Ni) оттенком. В отличие от других металлов

Характеристики элементов подгруппы железа

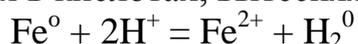
Элемент	Электронные формулы	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Степени окисления	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$
Железо	$\dots 3d^6 4s^2$	0,126	7,87	+2,+3	1536
Кобальт	$\dots 3d^7 4s^2$	0,125	7,86	+2,+3	1495
Никель	$\dots 3d^8 4s^2$	0,124	7,64	+2,+3	1455

Значения стандартных потенциалов ($\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$; $\varphi^{\circ}_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27\text{В}$; $\varphi^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,28\text{В}$) позволяют отнести их к числу металлов средней химической активности. При этом железо активнее, чем кобальт и никель.

Железо устойчиво по отношению к сухому воздуху, но во влажном быстро корродирует и покрывается бурым гидроксидом $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рыхлым и не предохраняющим металл от дальнейшего окисления. Реакция образования ржавчины многостадийна; суммарно ее можно выразить уравнением:



Железо легко растворяется в кислотах, вытесняя из них водород:



Концентрированная азотная кислота пассивирует железо. Отношение Fe к серной кислоте зависит от концентрации H_2SO_4 . Железу соответствуют три устойчивых оксида: FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . Все они имеют преимущественно основной характер. Гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – труднорастворимые соединения; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – основание, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – проявляет слабо выраженные амфотерные свойства, что позволяет получить соль NaFeO_2 . Известны также соли железной кислоты H_2FeO_4 , в которых железо имеет степень окисления +6. Растворы солей железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, а безводные соли (например, FeCl_2) бесцветны. Это объясняется образованием при растворении солей железа аквакомплексов состава $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

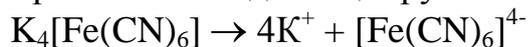
При действии цианида калия на растворы солей железа (II) получается белый осадок цианида железа:



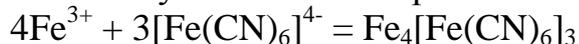
В избытке цианида калия осадок растворяется вследствие образования комплексной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, называемой гексацианоферратом (II) калия:



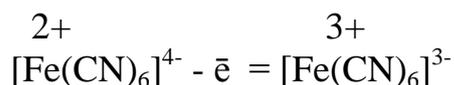
Гексацианоферрат (II) калия, кристаллизующийся с тремя молекулами воды $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, называется также желтой кровяной солью. При растворении в воде желтая кровяная соль диссоциирует на ионы:



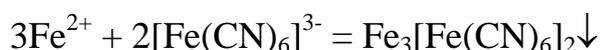
Анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ является чувствительным реактивом на ионы Fe^{3+} :



Образующийся осадок имеет характерную синюю окраску (берлинская лазурь). Под действием окислителей гексацианоферраты (II) переходят в гексацианоферраты (III):



Гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ называется также красной кровяной солью. Ее анион $[Fe(CN)_6]^{3-}$ служит чувствительным реактивом на ионы Fe^{2+} :



Образующийся осадок имеет характерный интенсивный синий цвет (турнбулева синь).

Железо и кобальт – необходимые микроэлементы живых организмов. Железо – биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса железа в организме взрослого человека примерно 5 г. Металлическое железо мало токсично, а соединения $Fe(II)$ и $Fe(III)$ в больших количествах опасны для здоровья.

Наиболее важными с физиологической точки зрения являются железосодержащие белки: гемоглобин, миоглобин, цитохромы, пероксидазы, каталаза. Гемоглобин – главная составная часть эритроцитов. Обеспечивает внешнее дыхание, являясь переносчиком кислорода от легких к тканям. Миоглобин, цитохромы, каталаза обеспечивает клеточное дыхание.

Кобальт является одним из важнейших биогенных элементов. Общая масса кобальта в организме человека примерно 1,2 мг. Кобальт находится в форме цианкобаламина (жирорастворимый витамин B_{12}) и его аналогов.

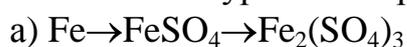
Упражнения и задачи

1. В чем состоит сходство железа, кобальта и никеля?
2. Как получить в лабораторных условиях $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_3$?
3. Какой из ионов более сильный восстановитель – Fe^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} ?

Привести примеры соответствующих реакций.

4. Написать уравнения реакций взаимодействия железа, кобальта и никеля с разбавленной азотной кислотой: а) при комнатной температуре; б) при нагревании.

5. Составить уравнения реакций превращения веществ:

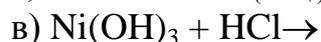


6. Какие степени окисления характерны для металлов семейства железа?

7. Охарактеризовать отношение железа, кобальта и никеля к кислотам.

8. Написать уравнения реакций взаимодействия гидроксидов железа (III), кобальта (III) и никеля (III) с соляной и серной кислотами.

9. Закончить уравнения реакций:



10. Как взаимодействуют платина и палладий с водородом?

11. Какова формула карбонита кобальта:



Общая характеристика элементов VIB группы

Элементы хром Cr, молибден Mo и вольфрам W составляют побочную подгруппу шестой группы.

Атомы хрома и молибдена на внешнем электронном слое имеют по одному электрону $\dots ns^1$, вольфрам – два электрона $\dots 6s^2$. В атомах этих элементов последними заполняются электронами d-орбитали предвнешнего электронного слоя. Это d-элементы. Строение атомов этих элементов обуславливает их металлический характер и отличие от элементов главной подгруппы.

Элементы подгруппы хрома в своих соединениях проявляют степени окисления от +2 до +6. Сверху вниз в подгруппе устойчивость соединений с более высокими степенями окисления металлов увеличивается.

Хром, молибден и вольфрам – это серебристо – белые металлы, очень твердые, имеют высокие температуры плавления. Некоторые характеристики атомов данных элементов и образуемых ими простых веществ сведены в таблице

Таблица 1 Некоторые характеристики элементов подгруппы хрома

Элемент	Электронные формулы последнего и предпоследнего слоев	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Степени окисления	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³
Хром	$\dots 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	0,125	6,76	+2,+3,+6	1890	7,20
Молибден	$\dots 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$	0,136	7,10	+3,+4,+5,+6	2625	10,20
Вольфрам	$\dots 5s^2 5p^6 5d^5 6s^1$	0,140	7,98	+3,+4,+5,+6	3410	19,30

Молибден и вольфрам вследствие лантаноидного сжатия имеют близкие радиусы атомов и ионов Э^{6+} . Это объясняет большее сходство в свойствах Mo и W между собой, чем между каждым из них и хромом.

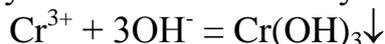
Как и в других подгруппах d-элементов, с ростом порядкового номера элемента в ряду Cr-Mo-W химическая стойкость металлов заметно повышается. Так, хром растворяется в разбавленных соляной и серной кислотах, вытесняя из

них водород, а вольфрам можно растворить только в горячей смеси плавиковой и азотной кислот:



В присутствии окислителей молибден и вольфрам взаимодействуют со щелочами. Продуктом взаимодействия является соль молибденовой или вольфрамовой кислоты Na_2EO_4 . В мелкораздробленном состоянии при нагревании хром, молибден и вольфрам могут окисляться неметаллами. В кислороде они сгорают, образуя оксиды Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 .

Оксид Cr_2O_3 – темно-зеленый порошок, он тугоплавок и химически инертен. В воде, кислотах и щелочах Cr_2O_3 не растворяется. Соответствующий ему гидроксид $Cr(OH)_3$ получают косвенным путем (действием щелочей на соли Cr^{3+}):



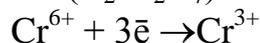
$Cr(OH)_3$ образуется в виде сине-серого осадка, растворимого в кислотах и щелочах:



Катион $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ сине-фиолетового цвета, а анион $[Cr(OH)_6]^{3-}$ изумрудно-зеленого. Соли типа $Me_3[Cr(OH)_6]$ называются хромитами.

Высший оксид хрома CrO_3 (триоксид хрома) проявляет только кислотные свойства. Ему соответствуют две кислоты – хромовая H_2CrO_4 и двуххромовая $H_2Cr_2O_7$. Триоксид хрома – энергичный окислитель; со многими восстановителями реагирует со взрывом; ядовит.

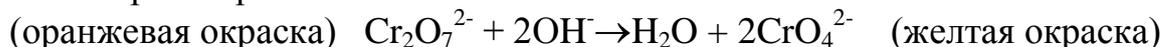
Малоустойчивые кислоты H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$ образуют вполне устойчивые соли – хроматы (K_2CrO_4) и дихроматы ($K_2Cr_2O_7$). Склонность к переходу



обуславливает применение хроматов и дихроматов в качестве окислителей. Легко осуществим взаимный переход хроматов в дихроматы (и обратно), который можно выразить следующим уравнением реакции:



Это равновесие очень подвижно; его можно смещать, подкисляя или подщелачивая раствор:



Хром присутствует и в растениях и в животных организмах. В организме взрослого человека содержится примерно 6 г хрома. Металлический хром нетоксичен, а соединения $Cr(III)$ и $Cr(VI)$ опасны для здоровья. Производные хрома (VI) обладают канцерогенными свойствами. 0,25-0,3 г дихромата калия вызывает летальный исход.

Молибден – относится к металлам жизни, является одним из важнейших биоэлементов. Молибден входит в состав различных ферментов; он обеспечивает мягкую фиксацию азота растениями: превращает в аммиак или азотсодержащие продукты. Потребление молибдена с продуктами питания 0,1-0,3 мг/сутки. Избыточное содержание молибдена вызывает остеопорозы.

Вольфрам – микроэлемент. Его роль в организме изучена недостаточно. Анионная форма вольфрама легко адсорбируется в желудочно-кишечном

тракте. Металлический вольфрам и его катионные формы не адсорбируются в организме.

Общая характеристика элементов IV группы

Медь Cu и ее электронные аналоги - серебро Ag и золото Au – являются элементами побочной подгруппы первой группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Электронная структура атомов элементов подгруппы меди может быть выражена формулой $...(n-1)d^{10}s^1$, где n – номер внешнего электронного слоя, совпадающий с номером периода в периодической системе.

Наличие одного неспаренного электрона во внешнем электронном слое атома (ns^1) объясняет одновалентное состояние рассматриваемых металлов. Причем соединения серебра (I) являются единственно устойчивым для этого элемента.

Энергетический подуровень $(n-1)d$ предвнешнего электронного слоя в атомах Cu, Ag и Au должен быть заполнен девятью электронами $...(n-1)d^9ns^2$. «Провал» электрона из внешнего слоя в предвнешний $...(n-1)d^{10}ns^1$ способствует завершению построения подуровня $(n-1)d$, но еще не обеспечивает его стабильности. «Провалившийся» электрон в отличие от остальных спаренных электронов подвижен и может при возбуждении атома переходить во внешний электронный слой. Поэтому для меди, серебра и золота типичны также двух- и трехвалентные состояния. Наиболее устойчивы соединения меди, в которых она имеет степень окисления +2 (CuO, CuSO₄ и др.) и соединения золота, в которых степень окисления его +3 (AuCl₃ и др.).

Медь, серебро и золото представляют собой металлы соответственно красного, белого и желтого цвета. Все они (особенно Au) характеризуются исключительной пластичностью.

Таблица 1 Некоторые характеристики элементов подгруппы меди

Элемент	Электронные формулы последнего и предпоследнего слоев	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, эВ	Степени окисления	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³
Cu	$...3d^{10}4s^1$	0,128	7,72	+1,+2	1083	8,96
Ag	$...4d^{10}5s^1$	0,144	7,57	+1	960,8	10,50
Au	$...5d^{10}6s^1$	0,144	9,22	+3	1063	19,32

Медь по электрической проводимости уступает только серебру. В связи с этим около 40% всей добываемой меди идет на изготовление электрических проводов и кабелей. Этой области применения металла способствуют исключительная пластичность и тягучесть меди. Из нее можно вытянуть проволоку диаметром 0,001 мм. У всех металлов подгруппы меди положительные стандартные электродные потенциалы, что свидетельствует об

их низкой химической активности. В ряду напряжений все три металла располагаются правее водорода.

Медь – биогенный элемент, содержится в тканях животных и растений. Общая масса меди в организме взрослого человека примерно 100 мг. Ежедневно организму требуется 2,5 – 5,0 мг меди. Медь необходима для усвоения железа, в частности, при синтезе цитохромоксидазы, которая содержит и железо, и медь. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительных тканей и кровеносных сосудов. Широкое применение меди и ее соединений в промышленности и сельском хозяйстве повышает риск отравления этими веществами. Отравления обычно связаны со случайной передозировкой инсектицидов, вдыханием порошка металла, заглатыванием растворов солей меди. Большую опасность представляют напитки, хранящиеся в медных сосудах без защитного покрытия стенок.

В организме взрослого человека обнаруживается около 1 мг серебра и до 10 мг золота. Антисептические свойства растворимых солей серебра известны с древних времен. В настоящее время это свойство «серебряной» воды используется моряками в дальних плаваниях. Токсичное действие соединений серебра, обусловлено тем, что ионы серебра взаимодействуют серо- и азотсодержащими группами белков, нуклеиновых кислот и других биоорганических веществ.

Механизм токсического действия соединений аналогичны механизму токсического действия соединений меди и серебра. В соответствии с общим правилом для тяжелых металлов одной группы токсичность возрастает с увеличением атомного номера в ряду: Cu, Ag, Au.

Упражнения и задачи

1. Дать краткую характеристику металлов IV-группы, рассмотрев: а) электронные конфигурации; б) положение в ряду стандартных электродных потенциалов; в) отношение к кислотам; г) проявляемые степени окисления; д) характер гидроксидов.

2. Почему восстановительные свойства у металлов IV-группы выражены слабее, чем у металлов IA-группы?

3. Какой гидроксид имеет более основной характер – CuOH или Cu(OH)₂? Почему?

4. Закончить уравнения реакций и подобрать коэффициенты:



5. Какие из перечисленных соединений взаимодействуют с раствором аммиака:

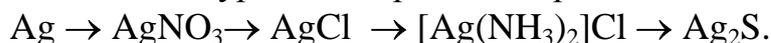


6. С каким из перечисленных веществ взаимодействует концентрированная азотная кислота HNO₃: а) NaOH; б) CuO; в) Ag; г) KCl.

7. Написать уравнения реакций взаимодействия меди с разбавленной (1:2) и концентрированной азотной кислотой. Почему медь не растворяется в соляной кислоте.

8. Почему ион аммония серебра неустойчив в кислой среде?

9. Составьте уравнения реакций протекающих по схеме:



Напишите уравнение реакции растворения золота в «царской водке».

Контрольные задания

Химия s-элементов

1. Какую степень окисления может проявлять водород в своих соединениях? Приведите примеры реакций, в которых газообразный водород - окислитель и в которых – восстановитель.

2. Напишите уравнения реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Какую степень окисления приобретают атомы окислителя в каждой из этих реакций?

3. Напишите уравнения реакций с водой следующих соединений натрия: Na_2O_2 , Na_2S , NaH , Na_3N , Ca_3P_2 , CaC_2 .

4. Как получают металлический натрий? Составьте электронно-ионные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе расплава NaOH .

5. Какие свойства может проявлять пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях? На основании электронно-ионных уравнений напишите уравнения реакций H_2O_2 : а) с Ag_2O ; б) с KI

6. Почему пероксид водорода способен диспропорционировать (самоокисляться – самовосстанавливаться). Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения процесса разложения H_2O_2 .

7. Как можно получить гидрид и нитрид кальция? Напишите уравнения реакций этих соединений с водой. К ОВР составьте электронно-ионные уравнения.

8. Гидроксид какого s-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций этого гидроксида: а) с кислотой; б) со щелочью.

9. При пропускании диоксида углерода через известковую воду образуется осадок, который при дальнейшем пропускании CO_2 растворяется. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

10. Составьте молекулярные уравнения реакций:

а) Be с раствором щелочи; б) Mg с концент. H_2SO_4 (окислитель приобретает низшую степень окисления).

11. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении гидроксида Na :

а) хлором; б) оксидом серы (VI); в) сероводородом.

12. Чем можно объяснить большую восстановительную способность щелочных металлов? При сплавлении гидроксида натрия с металлическим натрием последний восстанавливает водород в гидрид-ион. Составьте электронные и молекулярные уравнения этой реакции.

13. Какие соединения называют негашеной и гашеной известью? Составьте уравнения реакций их получения. Какое соединение образуется при прокаливании негашеной извести с углем? Что является окислителем и восстановителем в последней реакции? Составьте уравнения.

14. Какие соли обуславливают жесткость воды? Какую жесткость называют: а) карбонатной, б) постоянной? Приведите уравнения реакций по уменьшению или устранению жесткости воды.

15. Чему равна жесткость воды, в 100 л которой содержится 14,632 г гидрокарбоната магния?

16. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 мл воды требуется 15 мл 0,08н раствора HCl.

17. В 1л воды содержится 36,47 мг ионов магния и 50,1 мг ионов кальция. Чему равна жесткость этой воды?

18. Какую массу карбоната натрия надо прибавить к 400 л воды, чтобы устранить жесткость, равную 3 ммоль-экв./л.

19. Вода, содержащая только сульфат магния, имеет жесткость 7 ммоль-экв./л. Какая масса сульфата магния содержится в 300 л этой воды?

20. Вычислите жесткость воды, зная, что в 600л ее содержится 65,7г гидрокарбоната магния и 61,2г сульфата кальция.

21. При взаимодействии 6 г металла с водой выделилось 3,36 л водорода (н.у.) Определите металл, если в своих соединениях он двухвалентен.

22. Какое количество вещества гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5 %-ного раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли.

23. Рассчитайте количество вещества воды, в котором необходимо растворить 18,8 г оксида калия для получения 5,6 % -ного раствора гидроксида калия.

24. Какова биологическая роль соединений щелочных и щелочноземельных металлов ?

25. Объясните различную последовательность расположения щелочных металлов в ряду напряжений и в периодической системе.

26. Почему нельзя тушить горящий магний углекислотным огнетушителем.

27. Важная область применения пероксидов и суперпероксидов щелочных металлов – регенерация кислорода в замкнутых помещениях. Так на космических орбитальных станциях кислород регенерируют с помощью супероксида калия KO_2 . Считая, что каждый космонавт в течение суток выдыхает 1 кг углекислого газа, и зная, что на борту станции содержится 436 кг KO_2 , определите в течение скольких суток будет обеспечена жизнедеятельность космического экипажа, состоящего из трех человек.

28. При полном разложении нитрата щелочного металла масса образовавшихся газообразных продуктов составила 78,26 % от исходной массы нитрата. Установите формулу нитрата.

29. Какое количество гидроксида кальция следует прибавить к 162 г 5 %-ного раствора гидрокарбоната кальция для получения средней соли?

30. Рассчитайте количество воды, в котором необходимо растворить 18,8 г оксида калия для получения 5,6 %-ного раствора гидроксида калия.

Химия р - элементов

1. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



2. Какая степень окисления наиболее характерна для олова и какая - для свинца? Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакций олова и свинца с концентрированной азотной кислотой.

3. Чем можно объяснить восстановительные свойства олова (II) и окислительные – свинца (IV)?

Составьте уравнения реакций:



4. Какие оксиды и гидроксиды образуют олово и свинец? Как изменяются их кислотно-основные свойства в зависимости от степени окисления элементов? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия раствора гидроксида натрия:

а) с оловом; б) с гидроксидом свинца (II).

5. Составьте уравнение реакции фосфора с азотной кислотой, учитывая, что фосфор приобретает высшую степень окисления, а азот – (+4).

6. Почему атомы большинства р-элементов способны к реакциям диспропорционирования? Напишите уравнение реакции серы с концентрированным раствором щелочи. Один из продуктов содержит серу в степени окисления +4.

Почему сернистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Составьте уравнения реакций H_2SO_3 :

а) с сероводородом; б) с хлором.

7. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Составьте уравнения реакций HNO_2 :

а) с бромной водой; б) с HI.

8. Почему диоксид азота способен к реакциям самоокисления – самовосстановления? Составьте уравнение реакции растворения NO_2 в NaOH.

9. В каком газообразном состоянии азот проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций получения этого соединения:

а) при взаимодействии хлорида аммония с гидроксидом кальция;

б) разложением нитрида магния водой.

10. Почему фосфористая кислота способна к реакциям самоокисления – самовосстановления? Составьте уравнение процесса разложения H_3PO_3 ?

Учитывая, что при этом фосфор приобретает низшую и высшую степень окисления.

11. В каком газообразном соединении фосфор проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций:

а) получения этого соединения при взаимодействии фосфида кальция с соляной кислотой; б) горения этого соединения в кислороде.

12. Какую степень окисления проявляют мышьяк, сурьма и висмут? Какая степень окисления является более характерной для каждого из них? Составьте уравнения реакций:

а) мышьяка с концентрированной азотной кислотой;

б) висмута с концентрированной серной кислотой.

13. Как изменяются окислительные свойства галогенов при переходе от фтора к йоду и восстановительные свойства их отрицательно заряженных ионов? Почему? Составьте уравнения реакций:

а) $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; б) $\text{KI} + \text{Br}_2 \rightarrow$

14. Составьте уравнение реакции, происходящей при пропускании хлора через горячий раствор гидроксида калия. К какому типу ОВР относится эта реакция?

15. Какие реакции нужно провести для осуществления превращений:

$\text{NaCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3$?

16. К раствору, содержащему SbCl_3 и BiCl_3 , добавили избыток раствора гидроксида калия. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций. Какое вещество находится в осадке?

17. Чем существенно отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия соляной и разбавленной серной кислот? Назовите окислитель для каждого случая. Приведите примеры.

18. Напишите формулы и назовите кислородные кислоты хлора, укажите степень окисления хлора в каждой из них. Какая из кислот более сильный окислитель? Составьте уравнение реакции:

$\text{KI} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{Cl}^- + \dots$

19. Как получают диоксид углерода в промышленности и в лаборатории? Напишите уравнения соответствующих реакций и реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:

$\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

20. Какие из солей угольной кислоты имеют наибольшее промышленное применение? Как получить соду, исходя из металлического натрия, соляной кислоты, мрамора и воды? Почему в растворе соды лакмус приобретает синий цвет?

21. Атом какого из р-элементов в невозбужденном состоянии имеет электронное строение внешнего энергетического уровня $\dots 3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^2$?

22. В каких соединениях сера имеет высшую степень окисления:

а) SO_2F_2 ; б) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в) SF_6 ; г) SOCl_2 ; д) $\text{Ca}(\text{HSO}_3)$; е) $\text{H}[\text{SO}_3\text{Cl}]$?

23. В каких соединениях валентные орбитали атома углерода находятся в состоянии sp^3 – гибридизации:

а) CH_4 ; б) C_2H_2 ; в) C_2H_4 ; г) C_6H_6 ; д) CF_4 ; е) CCl_4 ?

24. Оксид серы содержит 60% кислорода. Какова формула этого оксида?

25. Какой объем водорода (н.у.) выделится при растворении 26,96 г алюминия в водном растворе гидроксида натрия?

26. Сколько литров метана (н.у.) выделится при растворении молярной массы карбида алюминия в воде?

27. Чему равна сумма всех коэффициентов в уравнении реакции германия со смесью азотной и хлороводородной (соляной) кислот? Образуется хлорид германия (IV), а окислитель приобретает степень окисления +2?

28. Свободный висмут образуется при взаимодействии BiCl_3 и K_2SnO_2 в щелочной среде. Сколько молей гидроксида калия необходимо для этой реакции?

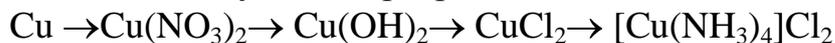
29. Чему равна сумма всех коэффициентов в уравнении реакции сероводорода с сернистой кислотой?

30. Окисляя сульфид мышьяка (III), азотная кислота восстанавливается до NO_2 . Сколько молей HNO_3 необходимо для окисления молярной массы этого сульфида, если в результате реакции образуются ортомышьяковая и серная кислоты?

Химия d - элементов

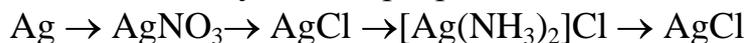
1. Серебро не взаимодействует с разбавленной серной кислотой, тогда как в концентрированной оно растворяется. Чем это можно объяснить? Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

2. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



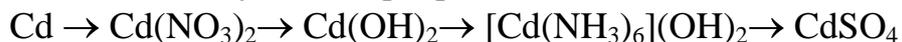
3. Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакций цинка: а) с раствором гидроксида натрия; б) с концентрированной серной кислотой, учитывая восстановление серы до нулевой степени окисления.

4. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



5. При постепенном прибавлении раствора KI к раствору $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ образующийся вначале осадок растворяется. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

6. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



7. При сливании растворов нитрата серебра и цианида калия выпадает осадок, который легко растворяется в избытке KCN . Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

8. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка гидроксида натрия на растворы $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

9. При действии на титан концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой образуется трихлорид титана, а при действии азотной – осадок метатитановой кислоты. Составьте электронно- ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

10. При растворении титана в концентрированной серной кислоте последняя восстанавливается минимально, а титан приобретает высшую степень окисления. Составьте электронно- ионные и молекулярные уравнения реакции.

11. Какую степень окисления проявляют медь, серебро и золото в соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? Иодид калия восстанавливает ионы меди (II) в соединения меди со степенью окисления +1. Составьте электронно-ионные, ионно-молекулярные и молекулярные уравнения взаимодействия KI с сульфатом меди.

12. Диоксиды титана и циркония при сплавлении взаимодействуют со щелочами. О каких свойствах оксидов говорят эти реакции? Напишите уравнения реакций между: а) TiO_2 и CaO ; б) ZrO_2 и $NaOH$. В первой реакции образуется метатитанат, а во второй – ортоцирконат соответствующих металлов.

13. На гидроксиды цинка и кадмия подействовали избытком растворов серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образуются в каждой из этих реакций? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций?

14. Золото растворяется в царской водке и в селеновой кислоте, приобретая при этом высшую степень окисления (+3). Составьте электронно-ионные, ионно-молекулярные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

15. Азотная кислота окисляет ванадий до метаванадиевой кислоты. Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакций.

16. Какую степень окисления проявляет ванадий в соединениях? Напишите формулы оксидов ванадия, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов ванадия при переходе от низшей к высшей степени окисления. Составьте уравнения реакций: а) $V_2O_3 + H_2SO_4$; б) V_2O_5 с $NaOH$.

17. При внесении цинка в подкисленный серной кислотой раствор метаванадата аммония NH_4VO_3 желтая окраска постепенно переходит в фиолетовую за счет образования сульфата ванадия (II). Составьте электронно-ионные и молекулярные уравнения реакции.

18. Хромит калия окисляется бромом в щелочной среде. Зеленая окраска раствора переходит в желтую. Составьте электронно-ионные и молекулярные

челуравнения реакции. Какие ионы обуславливают начальную и конечную окраску раствора?

19. Составьте электронно - ионные и молекулярные уравнения реакции растворения: а) молибдена в азотной кислоте; б) вольфрама в щелочи в присутствии кислорода. Учтите, что молибден и вольфрам приобретает высшую степень окисления.

20. При сплавлении хромита железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ с карбонатом натрия в присутствии кислорода хром (III) и железо (II) окисляются и приобретают соответственно степени окисления +6 и +3. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

21. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия прибавили порошок алюминия. Через некоторое время оранжевая окраска раствора перешла в зеленую. Составьте электронно- ионные и молекулярное уравнения реакции.

22. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции напишите на основании электронно-ионных уравнений.

23. Марганец окисляется азотной кислотой до низшей степени окисления, а рений приобретает высшую степень окисления. Какие соединения при этом получаются? Составьте электронно- ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

24. Хлор окисляет манганат калия K_2MnO_4 . Какое соединение при этом получается? Как меняется окраска раствора в результате этой реакции? Составьте электронно- ионные и молекулярное уравнения реакции.

25. Как меняется степень окисления марганца при восстановлении KMnO_4 в кислой, нейтральной и щелочной средах? Составьте электронно-ионные и молекулярное уравнения реакций между KMnO_4 и KNO_2 в нейтральной среде.

26. Почему оксид марганца (IV) может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Исходя из электронно-ионных уравнений, составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций:



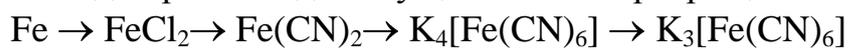
27. Для получения хлора в лаборатории смешивают оксид марганца (IV) с хлоридом натрия в присутствии концентрированной серной кислоты. Составьте электронно- ионные и молекулярное уравнения этой реакции.

28. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений:



29. Какую степень окисления проявляет железо в соединениях? Как можно обнаружить ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

30. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений:



К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные или электронно-ионные уравнения

Часть 2. Лабораторный практикум

Техника безопасности проведения работ в химической лаборатории

Работа в химической лаборатории связана с использованием ядовитых веществ, электронагревательных приборов, легковоспламеняющихся веществ, поэтому является работой повышенной опасности, требующей предельной аккуратности.

Основные правила работы и техники безопасности в химической лаборатории:

1. Содержать рабочее место в чистоте и порядке.
2. Приступать к выполнению лабораторной работы лишь тогда, когда отчетливо уяснены цель, задачи и последовательность её выполнения. Каждый опыт выполнять тщательно, аккуратно, не торопливо, записывая все наблюдения.
3. После использования реактива его необходимо сразу закрыть и поставить на место.
4. Запрещается сливать в раковины отходы органических растворителей. Для этого в лаборатории должны стоять специальные емкости для слива.
5. В лаборатории необходимо соблюдать тишину, запрещается есть, пить и заниматься посторонними делами.
6. Работы с ядовитыми, летучими и едкими веществами производить только в вытяжном шкафу.
7. Не наклоняться над сосудом с кипящей жидкостью. Нагреваемую пробирку держать в пробиркодержателе, сначала прогреть всю пробирку, потом содержимое пробирку, причем пробирку держать от себя, так как может произойти выброс жидкости.
8. Пары вещества не вдыхать полной грудью, необходимо движением руки направить пары на себя.
9. При разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту в воду небольшими порциями при перемешивании.
10. Воспрещается работать с огнеопасными веществами вблизи включенных электроприборов и горящих спиртовок.
11. Немедленно убирать со стола и пола все пролитое, разбитое, рассыпанное. После работы рабочее место привести в порядок.
12. При попадании на кожу кислоты или щелочи необходимо промыть обожженное место большим количеством воды, а затем – при ожогах кислотой – 3 % – ным раствором соды, а при ожогах щелочами – 1 % – ным раствором борной кислоты.
13. При попадании реактива в глаза следует промыть их струей воды, а при отравлении газами – обеспечить пострадавшему приток свежего воздуха.
14. После окончания работы нужно вымыть руки.

Обо всех нарушениях правил техники безопасности и непредвиденных ситуациях немедленно сообщать преподавателю.

Оформление отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе начинается с порядкового номера работы, даты выполнения, темы и цели работы. Далее необходимо перечислить реактивы и используемое в работе оборудование. Привести ход работы, указать формулы для расчета искомых величин, заполнить таблицы, показать все расчеты, привести графические зависимости и сформулировать выводы.

Лабораторная работа №1 Определение эквивалентной массы сложного вещества

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи, согласно вашему варианту, приведенные на с. 6 – 14.

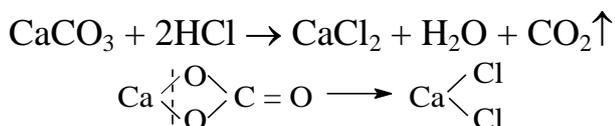
Цель работы: ознакомиться с действием закона эквивалентов на примере реакции карбоната кальция с соляной кислотой.

Задачи: 1) научиться работать с химической посудой; 2) освоить метод титрования; 3) определить объем соляной кислоты, пошедший на реакцию с карбонатом кальция; 4) используя экспериментальные данные, рассчитать молярную массу эквивалента карбоната кальция; 5) сделать оценку точности эксперимента.

Реактивы: 1) навеска $\text{CaCO}_3 \approx 0,4$ г, 2) титрованный раствор HCl (1н), 3) индикатор метилоранж, 4) дистиллированная вода.

Оборудование: 1) бюретка на 25 мл, 2) цилиндр на 10 мл, 3) коническая колба на 100 мл, 4) воронка.

Определение эквивалентной массы карбоната кальция основано на реакции:



число разрывающихся в реакции химических связей $n_{\text{х.св.}} = 2$.

Теоретическое значение молярной массы эквивалента карбоната кальция определяется следующим образом:

$$M_{\text{Э}}(\text{CaCO}_3), \text{ теор.} = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{M(\text{CaCO}_3)}{n_{\text{кт}} \cdot Z_{\text{кт}}} = \frac{100}{1 \cdot 2} = 50 \text{ г / моль} - \text{ экв}$$

Экспериментально реакцию проводят методом титрования. Титрование – процесс постепенного приливания одного раствора (титранта) к другому до точки эквивалентности, т.е. до окончания реакции, когда оба вещества взаимодействуют в точном соответствии с уравнением реакции, следовательно и с законом эквивалентов.

По закону эквивалентов

$$n_3(\text{CaCO}_3) = n_3(\text{HCl}) \quad (1)$$

или

$$\frac{m(\text{CaCO}_3)}{M_3(\text{CaCO}_3)} = \frac{m(\text{HCl})}{M_3(\text{HCl})}, \quad (2)$$

тогда

$$M_3(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3) \cdot M_3(\text{HCl})}{m(\text{HCl})}. \quad (3)$$

Значит, для определения молярной массы эквивалента карбоната кальция необходимо знать молярную массу эквивалента соляной кислоты и массу соляной кислоты, вступившую в реакцию с $\approx 0,4$ г карбоната кальция.

По определению

$$M_3(\text{HCl}) = \frac{M(\text{HCl})}{n_{\text{х.св.}}} = \frac{M(\text{HCl})}{n_{\text{H}^+}} = \frac{1+35,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль-экв}$$

Для титрования мы используем 1 н. раствор соляной кислоты, значит, в 1 литре раствора содержится 1 моль – экв. вещества HCl или в 1 литре раствора содержится 36,5 г вещества HCl или в 1000 мл раствора содержится 36,5 г вещества, тогда в 1 мл раствора содержится 0,0365 г вещества, а в V мл раствора содержится $0,0365 \cdot V$ г вещества.

Поэтому

$$M_3(\text{CaCO}_3) = \frac{m(\text{CaCO}_3) \cdot M_3(\text{HCl})}{m(\text{HCl})} = \frac{0,4 \cdot 36,5}{0,0365 \cdot V} = \frac{0,4 \cdot 1000}{V} = \frac{400}{V} \text{ г/моль – экв} \quad (4)$$

Из формулы (4) следует, что для определения молярной массы эквивалента карбоната кальция необходимо определить только объем соляной кислоты, вступившей в химическую реакцию.

Точку эквивалентности или окончание реакции определяют с помощью индикатора метилоранж. Известно, что в кислой среде раствор метилоранжа имеет розовую окраску, в нейтральной среде и щелочной – желтую и оранжевую. Это свойство метилоранжа и используют при проведении эксперимента.

Ход работы:

1) Подготовить бюретку* к работе.

С помощью воронки в бюретку налить дистиллированной воды выше нулевой отметки и слить ее. Аналогичным образом налить в бюретку раствор титранта – 1 н. раствор HCl – выше нулевой отметки и слить его. Далее в бюретку налить раствор соляной кислоты выше нулевой отметки, удалить пузырьки воздуха из наконечника бюретки и установить уровень титранта на нулевой отметке по нижнему мениску. Бюретка готова к работе.

2) В коническую колбу для титрования** поместить навеску CaCO_3 , взвешанную на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Массу навески записать в тетрадь.

3) Прилить ≈ 10 мл дистиллированной воды, отмерив этот объем мерным цилиндром***.

4) Добавить 1 каплю индикатора метилоранжа, все тщательно перемешать.

5) В колбу с CaCO_3 из бюретки прилить примерно 5-6 мл 1н. HCl , перемешать до полного исчезновения розовой окраски.

6) Далее HCl добавлять медленно, по каплям, тщательно перемешивая содержимое колбы до перехода розовой окраски раствора в желтую. Если розовая окраска не исчезнет после перемешивания в течение 1-2 мин., значит, произошло полное растворение CaCO_3 . Записать объем кислоты HCl , пошедший на реакцию.

7) Используя формулу (4), рассчитать молярную массу эквивалента карбоната кальция.

8) Сравнить полученный результат с теоретическим значением, определить абсолютную и относительную ошибку эксперимента.

$$\text{Абсолютная ошибка } \Delta = M_3^{\text{эксп}} - M_3^{\text{теор}} \text{ (г/моль - экв)} \quad (5)$$

$$\text{Относительная ошибка} = \frac{\Delta \cdot 100\%}{M_3^{\text{теор}}} \quad (6)$$

При качественном выполнении эксперимента относительная ошибка не превышает 0,5 – 1%.

*— Бюретка (англ. *burette*) — тонкая градуированная стеклянная трубка ёмкостью 25 мл, открытая на одном конце и снабжённая стеклянным или тефлоновым запорным краном на другом. Предназначена для измерения определённого количества жидкости и используется в химическом анализе.

** — колба для титрования — **Колба Эрленмёйера**, широко используемый тип лабораторных колб, который характеризуется плоским дном, коническим корпусом и цилиндрическим горлышком. Колба названа по имени немецкого химика Эмиля Эрленмейера, который создал её в 1861 г. Используется в химических лабораториях в титриметрическом анализе.

***— Мерный цилиндр представляет собой выполненный из стекла или другого прозрачного материала (полиэтилена, полипропилена) сосуд цилиндрической формы. На наружной стенке сосуда нанесена градуированная шкала с делениями. С помощью этой шкалы определяют объем жидкости, выраженный в кубических сантиметрах или миллилитрах.

Лабораторная работа №2

Химическая кинетика и химическое равновесие

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию, разобрать примеры решения задач и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 14 – 33.

Цель работы: изучить влияние различных факторов на скорость реакции и химическое равновесие.

Задачи: 1) выявить влияние концентрации тиосульфата натрия на скорость взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой; 2) доказать влияние температуры на скорость взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой; 3) проверить, согласуются ли полученные результаты с законом действующих масс и правилом Вант – Гоффа; 4) изучить влияние концентраций хлорида аммония, роданида калия и хлорида железа (III) на смещение химического равновесия.

Реактивы: 1) 0,5 М раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2) 0,5 М раствор серной кислоты H_2SO_4 ; 3) дистиллированная вода; 4) 0,002 М раствор роданида калия KSCN ; 5) 0,002 М раствор хлорида железа (III) FeCl_3 ; 6) насыщенный раствор роданида калия; 7) насыщенный раствор хлорида железа (III); 8) кристаллический хлорид калия KCl .

Оборудование: 1) секундомер; 2) бюретки – 3 шт; 3) штатив с пробирками; 4) термостат; 5) термометр; 6) цилиндр на 10 мл – 2 шт.; 7) стакан на 50 мл; 8) стеклянная палочка.

Лабораторная работа №2.1

Изучение влияния концентрации вещества на скорость реакции

На примере реакции взаимодействия серной кислоты с тиосульфатом натрия изучим влияние концентрации тиосульфата натрия на скорость реакции.



Как видно, механизм реакции сложный, состоит из двух стадий, причем самой медленной реакцией (лимитирующей стадией) является реакция образования тиосерной кислоты, которая неустойчива и быстро распадается с образованием коллоидной серы. О наличии реакции можно судить по изменению окраски раствора, сначала он прозрачный, а потом приобретает молочный оттенок, при этом наблюдается опалесценция – свойство, характерное для коллоидных растворов – изменение окраски раствора при пропускании через него луча света.

Согласно закону действующих масс (Гульдберг, Вааге, 1847) скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, стоящим в уравнении реакции. Поэтому для данной химической реакции

$$v = k \cdot [Na_2S_2O_3] \cdot [H_2SO_4]. \quad (1)$$

При проведении эксперимента концентрация серной кислоты остается постоянной $[H_2SO_4] = \text{const}$ и скорость реакции зависит только от концентрации тиосульфата натрия

$$v = k' \cdot [Na_2S_2O_3], \text{ где } k' = k \cdot [H_2SO_4]. \quad (2)$$

На сколько быстро протекает реакция судим по времени, так как по определению скорость реакции - это изменение концентрации вещества в единицу времени.

$$v = \frac{\Delta[Na_2S_2O_3]}{\Delta t}. \quad (3)$$

Ход работы:

1) Подготовить бюретки к работе. Сначала промыть их дистиллированной водой, затем рабочим раствором. Далее налить в каждую бюретку рабочий раствор выше нулевой отметки, убедиться в отсутствии пузырьков воздуха в наконечнике бюретки и установить уровень жидкости на нулевой отметке по нижнему мениску.

1 – ая бюретка – 0,5 М раствор $Na_2S_2O_3$,

2 – ая бюретка – дистиллированная вода,

3 – я бюретка – 0,5 М раствор H_2SO_4 .

2) В 1 – ую пробирку из бюретки налить 8 мл 0,5 М раствора $Na_2S_2O_3$;

во 2 – ую пробирку из бюретки налить 4 мл 0,5 М раствора $Na_2S_2O_3$ и 4 мл воды;

в 3 – ю пробирку из бюретки налить 2 мл 0,5 М раствора $Na_2S_2O_3$ и 6 мл воды.

Таким образом, при одинаковом общем объеме растворов концентрации тиосульфата натрия в пробирках относятся, как 1:0,5:0,25.

3) Приготовить секундомер и включить его при добавлении в каждую пробирку из бюретки 2 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 . Секундомер выключить при появлении помутнения раствора. Показания секундомера занести в таблицу 1.

4) Оформить таблицу 2.1.

Таблица 2.1. Зависимость скорости реакции от концентрации тиосульфата натрия при температуре 20 °С

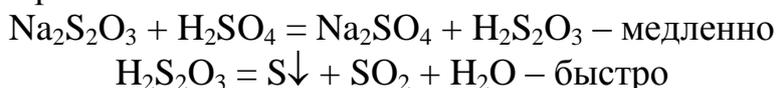
	Объем, мл			Относительная концентрация $Na_2S_2O_3$	Время, сек.	Относительная скорость реакции
	$Na_2S_2O_3$	H_2O	H_2SO_4			
1	8	-	2	1		$v = \frac{1}{t}$
2	4	4	2	0,5		$v = \frac{0,5}{t}$
3	2	6	2	0,25		$v = \frac{0,25}{t}$

5) По полученным данным построить график зависимости относительной скорости реакции от относительной концентрации вещества $v_{\text{отн}} = f([Na_2S_2O_3]_{\text{отн}})$ и убедиться в том, что полученные данные согласуются с законом действующих масс.

Лабораторная работа №2.2

Изучение влияния температуры на скорость реакции

Исследование зависимости скорости реакции от температуры осуществляют на примере реакции взаимодействия серной кислоты с тиосульфатом натрия.



По правилу Вант – Гоффа при увеличении температуры на 10° скорость реакции возрастает в 2 – 4 раза.

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4)$$

где v_2 - скорость реакции при температуре t_2 ;

v_1 - скорость реакции при температуре t_1 ;

γ - температурный коэффициент.

Изучение влияния температуры на скорость реакции проводят при 20°C , 30°C , 40°C .

Ход работы:

- 1) Установить термостат на нужную температуру.
- 2) В пробирку из бюретки отмерить 2 мл 0,5 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 6 мл воды, в другую пробирку - 2 мл 0,5 М раствора H_2SO_4 , поместить в термостат на 10 мин.
- 3) Приготовить секундомер и включить его при смешивании растворов. Секундомер выключить при появлении помутнения раствора. Показания секундомера занести в таблицу 2.2.
- 4) Аналогичным образом провести эксперимент при другой температуре.
- 5) Заполнить таблицу 2.2, причем данные для температуры 20°C взять из таблицы 2.1.

Таблица 2.2 Зависимость скорости реакции от температуры

	t, °C	Объем, мл			Относительная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Время, сек.	Относительная скорость реакции $v = \frac{0,25}{t}$
		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	H_2SO_4			
1	20	2	6	2	0,25		
2	30	2	6	2	0,25		
3	40	2	6	2	0,25		

6) Построить график зависимости относительной скорости реакции от температуры $v_{\text{отн}} = f(t, ^\circ\text{C})$.

7) Проверить, выполняется ли правило Вант – Гоффа.

Лабораторная работа №2.3

Изучение влияния концентрации реагирующих веществ на смещение химического равновесия

Влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие рассмотрим на примере взаимодействия хлорида железа (III) и роданида калия. В результате протекания реакции образуется роданид железа (III), при этом раствор окрашивается в красный цвет, интенсивность которого зависит от концентрации вещества $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.



Смещение равновесия легко наблюдать по изменению интенсивности окраски раствора.

Ход работы:

- 1) С помощью цилиндра отмерить по 10 мл 0,002 моль/л раствора хлорида железа (III) и 10 мл 0,002 моль/л раствора роданида калия.
- 2) Смешать эти растворы в стакане. Получится раствор с характерной красной окраской, обусловленной присутствием малодиссоциированных молекул роданида железа (III) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$.
- 3) Разлить полученный красный раствор поровну в 4 пробирки.
- 4) 1-ую пробирку оставить для сравнения;
во 2-ую добавить несколько капель насыщенного раствора хлорида железа (III);
в 3-ю – несколько капель насыщенного раствора роданида калия.
в 4-ю пробирку прибавить сухую соль хлорида калия и энергично перемешать стеклянной палочкой.
- 5) Записать свои наблюдения;
- 6) Используя закон действующих масс, записать выражение для константы равновесия.
- 7) Объяснить полученные изменения окраски.
- 8) Выполняется ли принцип Ле – Шателье?

Лабораторная работа №3

Получение и свойства дисперсных систем

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 34 – 39.

Цель работы: 1) получить различными методами дисперсные системы; 2) познакомиться с некоторыми свойствами дисперсных систем.

Задачи: 1) получить методом диспергирования микрогетерогенные системы: пену, эмульсию; 2) определить тип эмульсии: м/в или в/м; 3) определить кратность пены; 4) методом конденсации получить золь гидроксида железа, золь берлинской лазури; золь серы; золь канифоли; 5) убедиться в

оптических свойствах дисперсных систем; 6) методом капилляризации определить заряд коллоидной частицы; 7) изучить коагуляцию коллоидных систем.

Лабораторная работа № 3.1 Пены

Цель работы: методом диспергирования получить пену, определить ее кратность.

Задачи: 1) убедиться в том, что пена образуется только в присутствии пенообразователя; 2) определить к какому типу относится пена.

Реактивы и оборудование: 1) вода дистиллированная; 2) раствор ПАВ; 3) цилиндр на 100 мл – 2 шт.; 4) цилиндр на 10 мл; 5) пипетка на 1 мл.

Ход работы:

1) С помощью цилиндра отмерить 10 мл дистиллированной воды, затем перелить ее в цилиндр на 100 мл, цилиндр закрыть пробкой и несколько раз встряхивать в течение 30 с (двумя руками держать с торцов в горизонтальном положении и встряхивать вдоль оси цилиндра). Убедиться в том, что пена не образуется.

2) С помощью цилиндра отмерить 9 мл воды, перелить в цилиндр на 100 мл, добавить 1 мл раствора ПАВ, цилиндр закрыть пробкой и несколько раз встряхивать в течение 30 с (двумя руками держать с торцов в горизонтальном положении и встряхивать вдоль оси цилиндра). В этом случае образуется пена.

3) Рассчитать кратность пены

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}},$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пены;

$V_{\text{ж}}$ – объем жидкости, которая использована для образования пены.

$$V_{\text{ж}} = V_0 - V_{\text{ост}},$$

где V_0 - исходный объем жидкости,

$V_{\text{ост}}$ – объем оставшейся жидкости.

Определите, к какому типу относится данная пена.

4) Докажите, что пена – микрогетерогенная система.

Лабораторная работа №3.2 Эмульсии

Цель работы: методом диспергирования и методом понижения растворимости получить эмульсию, определить ее тип.

Задачи: 1) определить роль эмульгатора в образовании эмульсии; 2) освоить методы определения типа эмульсии: метод смешения и метод окрашивания непрерывной среды.

Реактивы и оборудование: 1) вода дистиллированная; 2) раствор ПАВ; 3) растительное масло; 4) судан III; 5) метилоранж; 5) ацетон; 6) колба на 200 мл; 7) пробирки с пробками – 2 шт., 8) предметное стекло; 9) штатив.

Ход работы: 1) *Получение эмульсии путем понижения растворимости.* 0,5 мл растительного масла, подкрашенного суданом III, растворяют в 5 мл ацетона и при интенсивном перемешивании вливают в 100 мл воды. Расслаивается ли полученная эмульсия? Определите тип полученной эмульсии двумя методами – *методом смешения и методом окрашивания непрерывной среды.*

Метод смешения. Эмульсия легко смешивается с жидкостью, которая составляет ее дисперсионную среду. Каплю эмульсии и каплю воды помещают рядом на предметное стекло. Наклоняют стекло так, чтобы капли соприкоснулись. Если капли сольются, то значит дисперсионной средой в эмульсии служит вода (эмульсии М/В), если не сольются – эмульсии относятся к типу В/М.

Метод окрашивания непрерывной среды. Эмульсии легко окрашиваются красителями, растворимыми в дисперсионной среде.

Эмульсии М/В равномерно окрашивается водорастворимым красителем (метиловый оранжевый).

Эмульсии В/М окрашивается маслорастворимым красителем (судан III).

2). *Получение концентрированной эмульсии путем диспергирования.*

В пробирку №1 вливают 2 мл воды и 2 мл масла, закрывают пробкой и интенсивно встряхивают 2 мин, с одним перерывом в 30 с. Помещают пробирку в штатив и наблюдают расслоение.

В пробирку №2 вливают 2 мл ПАВ и 2 мл масла, подкрашенного суданом. После интенсивного встряхивания в течение 2 мин с одним перерывом в 30 с пробирку помещают в штатив и наблюдают, расслаивается ли эмульсия. Определите тип эмульсии.

3) Докажите, что эмульсия – микрогетерогенная система.

Лабораторная работа № 3.3

Получение гидрозоля канифоли методом понижения растворимости (метод замены растворителя)

Приборы и реактивы: 1) пипетки на 1 и на 10 мл; 2) пробирка; 3) источник света; 4) раствор канифоли в этаноле (2%).

Ход работы. В пробирку с 10 мл дистиллированной воды при перемешивании влить 0,5 мл 2%-ного спиртового раствора канифоли. В полученном смешанном растворителе спирт-вода резко понижается растворимость смоляных кислот, из которых состоит канифоль. Появляется коллоидный раствор белого цвета, который в проходящем свете кажется красноватым, а при освещении сбоку – голубоватым (*опалесценция*).

Лабораторная работа № 3.4 Получение коллоидной серы

Реактивы: 1) 0,5 М раствор тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2) 0,5 М раствор серной кислоты H_2SO_4 ; 3) дистиллированная вода;

Ход работы: В пробирку налить 4 мл 0,5 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 4 мл воды, добавить 2 мл H_2SO_4 . Наблюдать помутнение раствора. При пропускании света наблюдать *опалесценцию*.

Лабораторная работа № 3.5 Получение гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ методом гидролиза

Приборы и реактивы: 1) спиртовка; 2) пробирка; 3) держатель для пробирки; 4) пипетки на 1 и на 10 мл; 5) растворы: FeCl_3 (2%), Na_2SO_4 (2 н.).

Ход работы.

1) В пробирку налить 1 мл 2%-ного раствора FeCl_3 и 10 мл дистиллированной воды. Раствор нагреть до кипения и появления красно-бурой окраски.

2) Методом капиллярзации определить заряд коллоидной частицы. На листочек фильтровальной бумаги нанести 1 каплю гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$. По характеру пятна определить знак заряда гранул коллоида. Если гранулы заряжены положительно, то золь дает окрашенное в центре и бесцветное по краям пятно. Отрицательно заряженные золи дают равномерно до краев окрашенное пятно

3) Убедиться в том, что действительно получена коллоидная система, можно следующим образом. К 1/3 полученного золя прибавить 1 мл 2н. раствора Na_2SO_4 . Золь на глазах мутнеет, образуются хлопья и выпадает осадок.

4) Написать формулу мицеллы гидрозоля $\text{Fe}(\text{OH})_3$, в которой стабилизирующими ионами являются FeO^+ и Cl^- .

Лабораторная работа № 3.6 Получение золя берлинской лазури обменной реакцией

Приборы и реактивы: 1) пипетки на 10 мл– 2 шт; 2) пробирка; 3) растворы: FeCl_3 (2%), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0,5%).

Ход работы. 1) В пробирку с 1 мл 2%-ного раствора FeCl_3 прибавить 6 мл 0,5%-ного раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2) Методом капиллярзации определить заряд коллоидной частицы.

3) Написать формулу мицеллы образовавшегося золя, считая, что стабилизирующим электролитом является $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Лабораторная работа № 3.7 Проверка правила Шульце-Гарди

Приборы и реактивы: 1) бюретки – 8 шт; 2) пробирки – 12 шт; 3) штатив для пробирок; 4) растворы KCl (0,02 M); KCl (3 M); K₂SO₄ (0,02 M); K₃[Fe(CN)₆] (0,02M); BaCl₂ (0,02 M); FeCl₃ (0,02 M).

Ход работы. 1) В 6 пробирок из бюретки влить по 5 мл золь гидроксида железа, а в 6 других – по 5 мл золь берлинской лазури. В пробирки с золем гидроксида железа прилить по 1 мл раствора электролитов, а в пробирки с золем берлинской лазури – по 2 мл.

2) Через 10-15 минут после приливания электролита отметить наблюдаемые эффекты в таблице 3.1 символами: «пр» – прозрачный раствор, «коаг» – коагуляция, то есть помутнение раствора или образование хлопьев, «седим» – седиментация (выпадение осадка).

3) Проверить соответствие полученных результатов, предсказанным по правилу Шульце-Гарди эффектам, учитывая, что гранулы золь гидроксида железа заряжены положительно, а берлинской лазури – отрицательно.

Таблица 3.1 Влияние электролитов на золь гидроксида железа и берлинской лазури

Электролит	Концентрация электролита, моль/л	Золь гидроксида железа	Золь берлинской лазури
KCl	0,02		
KCl	3,00		
K ₂ SO ₄	0,02		
K ₃ [Fe(CN) ₆]	0,02		
BaCl ₂	0,02		
FeCl ₃	0,02		

Лабораторная работа №4 Способы выражения концентрации раствора

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 39 – 44.

Цель работы: научиться готовить растворы с различными концентрациями.

Задачи: 1) сделать расчеты и приготовить раствор в соответствии с полученным заданием;

2) определить плотность приготовленного раствора;

3) используя значение плотности раствора и метод интерполяции, определить массовую долю растворенного вещества в растворе.

Реактивы и оборудование: 1) CuSO₄·5H₂O (или Na₂CO₃·10H₂O); 2) технические весы, 3) набор ареометров; 4) пергаментная бумага или калька; 5)

коническая колба на 100 мл; 6) мерная колба на 50 мл; 7) мерные цилиндры на 50, 100мл; 8) воронка; 9) стеклянная палочка.

Лабораторная работа № 4.1 **Приготовление раствора с заданной массовой долей ($\omega\%$)**

1. Получить задание у преподавателя (табл.4.1).
2. Вычислить навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимую для приготовления раствора с заданным параметром ($m_{\text{р-ра}}$ и m_{CuSO_4} из таблицы 4.1), взвесить на технических весах с точностью до 0,01 г и перенести в коническую колбу.
2. Рассчитать объем дистиллированной воды, отмерить мерным цилиндром и перелить в колбу с навеской.
3. Осторожно и тщательно перемешать раствор до полного растворения навески.
4. Измерить ареометром плотность приготовленного раствора (ρ_x).
5. Используя данные таблицы 4.2 и метод интерполяции, определить точное процентное содержание ω_x (CuSO_4) в приготовленном растворе. Сравнить полученную величину с заданной.
6. Рассчитать молярность и нормальность приготовленного раствора.

Лабораторная работа № 4.2 **Приготовление раствора молярной и нормальной концентраций**

1. Получить задание у преподавателя (табл.4.1).
2. Рассчитать навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, соответствующую заданию, отвесить на технических весах с точностью до 0,01 г, перенести с помощью воронки в мерную колбу заданного объема, тщательно смыть дистиллированной водой с воронки оставшуюся на ней соль.
3. В мерную колбу с навеской прилить небольшое количество дистиллированной воды для растворения навески.
4. После полного растворения навески довести объем раствора в мерной колбе дистиллированной водой до метки по нижнему мениску, образуемому раствором. Раствор тщательно перемешать.
5. Перелить полученный раствор в цилиндр и измерить плотность приготовленного раствора.
6. Вычислить массовую долю (ω) полученного раствора.

Таблица 4.1 Индивидуальные задания по приготовлению растворов различной концентрации

№ п/п	$m_p, г$	$\omega\%$ CuSO ₄	№ п/п	$V_p, мл$	$C_m,$ моль/л	№ п/п	$V_p, мл$	$C_n,$ моль-экв/л
1	50	6,00	2	50	0,10	3	50	0,20
4	50	5,50	5	50	0,15	6	50	0,30
7	50	5,00	8	50	0,20	9	50	0,40
10	50	4,50	11	50	0,22	12	50	0,45
13	50	4,00	14	50	0,25	15	50	0,50
16	50	3,50	17	50	0,30	18	50	0,60
19	50	3,00	20	50	0,35	21	50	0,70

Правила пользования ареометром

1) Цилиндр емкостью на 50 мл ополоснуть небольшим количеством приготовленного раствора.

2) Заполнить цилиндр определяемым раствором на 2/3 объема.

3) Плавнo опустить ареометр в раствор. То деление, до которого ареометр свободно погружается в жидкость, показывает значение плотности (ρ_x) раствора (отсчет производить по шкале сверху вниз по верхней части мениска раствора). Полученное значение ρ_x позволяет определить массовую долю ω_x растворенного вещества в растворе.

Таблица 4.2 Плотность водных растворов CuSO₄

$\rho, г/мл$	$\omega\%$	$\rho, г/мл$	$\omega\%$
1,009	1	1,049	5
1,019	2	1,059	6
1,029	3	1,069	7
1,039	4	1,079	8

Таблица 4.3 Плотность водных растворов Na₂CO₃

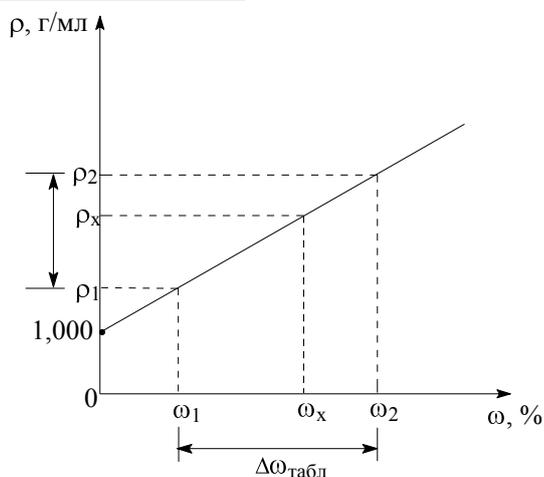
$\rho, г/мл$	$\omega\%$	$\rho, г/мл$	$\omega\%$
1,009	1	1,049	5
1,019	2	1,059	6
1,029	3	1,069	7
1,039	4	1,079	8

Метод интерполяции

Данный метод применяется в случае, если в справочной таблице не окажется числового значения плотности, соответствующего приготовленному раствору. Для расчета используют значения, ближайšie по величине к

приготовленному раствору: строится график $\rho = f(\omega\%)$, значения ρ и $\omega\%$ необходимо взять из таблицы 4.2 и 4.3. Затем, используя полученное значение ρ_x по графику определяем значение $\omega_x\%$.

Графический способ.



$$\rho_1 < \rho_x < \rho_2$$

$$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$$

$$\omega_1 < \omega_x < \omega_2$$

$\rho_1, \rho_2, \omega_1, \omega_2$ - табличные значения;
 ρ_x - плотность приготовленного раствора;
 ω_x - массовая доля растворенного вещества в приготовленном растворе

Аналитический способ.

1) $\Delta\rho_{\text{табл.}} = \rho_2 - \rho_1$

2) $\Delta\omega_{\text{табл.}} = \omega_2 - \omega_1$

3) $\Delta\rho_x = \rho_2 - \rho_x$

4) $\Delta\omega_x$ можно найти из пропорции:

$$\frac{\Delta\rho_{\text{табл.}}}{\Delta\rho_x} = \frac{\Delta\omega_{\text{табл.}}}{\Delta\omega_x} \quad \left| \quad \Delta\omega_x = \frac{\Delta\rho_x \cdot \Delta\omega_{\text{табл.}}}{\Delta\rho_{\text{табл.}}}\right.$$

5) $\Delta\omega_x = \omega_2 - \omega_x \Rightarrow \omega_x = \omega_2 - \Delta\omega_x$

В отчёте по лабораторной работе представить все выполненные расчёты, привести метод интерполяции в графическом и аналитическом виде, сформулировать вывод о проделанной работе.

Лабораторная работа №5

Теория электролитической диссоциации

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 44 – 61.

Цель работы: изучение химических свойств различных видов электролитов в водных растворах.

Задачи: 1) рассмотреть реакции электролитов в свете теории электролитической диссоциации; 2) отметить особенности поведения амфотерных электролитов.

Реактивы и оборудование: 1) 2н. растворы HCl, CH₃COOH, NaOH или KOH, 2) 0,5н растворы NaCl, CaCl₂, NH₄Cl, ZnSO₄ или ZnCl₂, или Zn(NO₃)₂,

KClO₃, 3) 0,1н раствор AgNO₃, 4) металлический цинк, 5) штативы с пробирками, 6) пробиркодержатель, 7) водяная баня, 8) пинцет.

Лабораторная работа № 5.1

Зависимость степени диссоциации от природы электролита

- 1) В одну пробирку налейте 4-5 капель 2н. раствора HCl, в другую – столько же 2н. раствора CH₃COOH.
- 2) В каждую пробирку опустите по одинаковому кусочку цинка.
- 3) Обе пробирки поместите в стакан с горячей водой (водяная баня).
- 4) Наблюдайте выделение водорода и отметьте, в какой из пробирок водород выделяется более энергично, дайте объяснение. Для этого используйте K_{дисс.} кислот, приведенные в таблице .
- 5) Происходящие реакции представьте молекулярными, полными и сокращенными ионно-молекулярными уравнениями.

Лабораторная работа № 5.2

Реакции ионов с образованием осадка

- 1) В три пробирки налейте по 2-3 капли растворов 0,5н. NaCl, 2н HCl, 0,5н. CaCl₂.
- 2) В каждую пробирку добавьте по 2-3 капли раствора AgNO₃. Наблюдайте выпадение осадков.
- 3) Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Какое сокращенное ионно-молекулярное уравнение выражает сущность всех этих реакций?
- 4) Прибавьте AgNO₃ к раствору KClO₃. Почему в этом случае не получается осадок?

Лабораторная работа № 5.3

Реакции ионов с образованием слабого электролита

- 1) Налейте в пробирку 3-4 капли NH₄Cl и прилейте 3-4 капли NaOH или KOH.
- 2) Нагрейте на водяной бане. Определите по запаху выделяющийся газ.
- 3) Напишите уравнения реакции в молекулярной, полной и сокращенной ионно-молекулярной форме.

Лабораторная работа № 5.4

Реакции амфотерных электролитов

- 1) В пробирку налейте 2-3 капли ZnSO₄, добавьте 1-2 капли NaOH. Наблюдайте выпадение осадка.

- 2) Встряхните содержимое пробирки, половину перенесите в другую пробирку.
- 3) В одну из пробирок прилейте 2-3 капли 2н. раствора HCl, в другую – 2-3 капли 2н. раствора NaOH.
- 4) Наблюдайте растворение осадка. Почему гидроксид цинка взаимодействует и с кислотой и со щелочью?
- 5) Составьте молекулярные, полные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения происходящих реакций.

Лабораторная работа №6 Гидролиз солей

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 61 – 73.

Цель работы: изучение влияния различных факторов на гидролиз.

Задачи: 1) выяснить возможности использования индикаторов для определения наличия и типа гидролиза солей; 2) освоить методику рассмотрения процессов гидролиза солей всех типов.

Реактивы и оборудование: 1) HNO₃, (конц.), 2н. растворы HCl, NaOH; 2) 0,5н. растворы KNO₃, CH₃COONa, Bi(NO₃)₃, Al₂(SO₄)₃, Na₂CO₃; 3) индикаторы: тимоловый синий, фенолфталеин, метилоранж; 4) штативы с пробирками; 5) пробиркодержатель; 6) водяная баня.

Лабораторная работа № 6.1

Качественное определение pH водных растворов неорганических веществ

- 1) Для каждой системы приготовить по 3 пробирки (по числу индикаторов).
- 2) Так как более отчетливо переход окраски индикаторов происходит в разбавленных растворах, поэтому общий объем системы должен составлять ≈ 10-12 капель: 6-8 капель дистиллированной воды плюс 1-2 капли для растворов кислот и щелочей и 4-6 капель для растворов солей.
- 3) Полученные результаты внесите в таблицу 1, укажите среду этих растворов.

Таблица 6.1 Определение среды водных растворов электролитов

№ п/п	Электролит	Цвет индикаторов			Среда раствора (слабокислая, сильноокислая, нейтральная, слабощелочная, сильнощелочная)
		Метил-оранж	Фенол-фталеин	Тимоловый синий	
1	H ₂ O водопр				
2	H ₂ O дистил.				
3	HCl				
4	NaOH				
5	Na ₂ CO ₃				
6	KNO ₃				
7	Al ₂ (SO ₄) ₃				

Лабораторная работа № 6.2

Влияние природы соли на реакцию среды

1) Возьмите 4 пробирки. В одну налейте 8-10 капель дистиллированной воды, во вторую 2-3 капли Na₂CO₃, в третью 2-3 капли Al₂(SO₄)₃, в четвертую 2-3 капли KNO₃.

2) Во вторую, третью, четвертую пробирки добавьте по 6 - 8 капель дистиллированной воды.

3) Прилейте в каждую пробирку по 1-2 капли индикатора тимолового синего. Пробирка с водой служит для сравнения полученных окрасок.

4) Какие из этих солей подверглись гидролизу? Напишите уравнения реакций гидролиза солей в ионной и молекулярной формах.

5) Используя значения K_{дисс.} кислот, рассчитайте pH растворов солей и определите среду раствора. Полученный результат сравните с экспериментальным.

Лабораторная работа № 6.3

Влияние температуры на степень гидролиза

1) В пробирку налейте 3-4 капли раствора CH₃COONa и 1-2 капли индикатора фенолфталеина. Заметьте интенсивность окраски.

2) Нагрейте пробирку с раствором до кипения. Как меняется интенсивность окраски? Объясните полученный результат.

3) Дайте немного остыть пробирке и охладите ее в холодной воде (под струей водопроводной воды). Что происходит?

4) Напишите в ионной и молекулярной форме уравнения гидролиза CH₃COONa.

Лабораторная работа № 6.4

Влияние разбавления раствора на степень гидролиза

1) К 3-4 каплям раствора $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ по каплям прибавляйте дистиллированную воду. Наблюдайте образование осадка основной соли $\text{Vi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$.

2) Напишите в ионной и молекулярной форме уравнения реакций, считая, что вначале образуется $\text{ViOH}(\text{NO}_3)_2$, которая затем превращается в $\text{Vi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. Раствор с полученным осадком сохраните для следующего опыта.

Лабораторная работа № 6.5

Влияние реакции среды на степень гидролиза (обратимость гидролиза)

К раствору с полученным осадком в опыте 3 прибавьте по каплям концентрированную HNO_3 до растворения осадка (при приливании каждой капли HNO_3 перемешивайте). При повторном разбавлении водой осадок выпадает вновь. Объясните наблюдаемые явления.

Лабораторная работа № 6.6

Необратимый гидролиз

В пробирку налейте 3-4 капли раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и 3-4 капли Na_2CO_3 . Наблюдайте выделение пузырьков углекислого газа и образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$. Как можно доказать состав продуктов? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

Лабораторная работа № 7

Комплексные соединения

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 92 – 118.

Цель работы: познакомиться с реакциями комплексообразования.

Задача: получение комплексных соединений из простых веществ, оценка границ их устойчивости.

Реактивы и оборудование: 2н растворы: CuSO_4 , NiSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 , FeCl_3 , FeSO_4 (свежеприготовленный раствор), NaOH ; 0,05н раствор CoCl_2 ; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; трилон Б (комплексон III); концентрированный раствор NH_4OH ; концентрированный раствор NH_4SCN ; 2н раствор NaOH ; насыщенный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; амиловый спирт; аммиачная буферная смесь ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$); индикатор хромоген черный (раствор); пробирки для полумикроанализа; предметные стекла.

Лабораторная работа № 7.1

Получение комплексных катионов и анионов

1) В одну пробирку поместите 3 капли раствора $MnSO_4$, в другую - 3 капли раствора соли $NiSO_4$. В каждую пробирку добавьте постепенно по 15 капель концентрированного раствора NH_4OH . Отметьте первоначальное образование осадка в обеих пробирках и дальнейшее растворение его во второй пробирке. Напишите уравнения химических реакций с учетом образования комплексного катиона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Назовите комплексное соединение.

2) В одну пробирку внесите 3 капли раствора $FeCl_3$, в другую – столько же раствора соли $Cr_2(SO_4)_3$. В каждую пробирку добавляйте по каплям раствор $NaOH$ (в избыточном количестве). Отметьте первоначальное образование осадков в каждой пробирке и растворение осадка во второй пробирке. Обратите внимание на цвет раствора. Напишите уравнения химических реакций с учетом образования комплексного аниона $[Cr(OH)_6]^{3-}$, назовите комплексное соединение.

Сделайте вывод о возможности использования реакции комплексообразования для качественного анализа катионов, обладающих зарядом и принадлежащих к одной аналитической группе.

Лабораторная работа № 7.2

Комплексные соединения в реакциях обмена

1) На два предметных стекла нанесите по 1 капле раствора соли $FeSO_4$. Затем на одно стекло добавьте 1 каплю раствора соли $K_4[Fe(CN)_6]$, на другое – столько же раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Отметьте, на каком стекле появилось синее окрашивание, обусловленное образованием турнбулевой сини $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

2) На два предметных стекла нанесите по 1 капле раствора соли $Fe_2(SO_4)_3$. Затем на одно стекло добавьте 1 каплю раствора соли $K_3[Fe(CN)_6]$, на другое – столько же раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Отметьте, на каком стекле появилось синее окрашивание, обусловленное образованием берлинской лазури $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Напишите уравнения химических реакций и сделайте вывод о возможности использования реакций комплексообразования для качественного анализа катионов одной аналитической группы.

Лабораторная работа № 7.3

Устойчивость комплексных соединений в различных растворителях

В пробирку внесите 2-3 капли 0,05н раствора $CoCl_2$ и добавьте 5-6 капель концентрированного раствора роданида аммония NH_4SCN . Отметьте появление синей окраски, обусловленной образованием комплексного иона $[Co(SCN)_4]^{2-}$. Добавьте в пробирку 10-15 капель дистиллированной воды. Отметьте появление розовой окраски за счет образования комплексного иона $[Co(H_2O)_4]^{2+}$. Добавьте в эту же пробирку 8-10 капель амилового спирта и

встряхните ее. После отстаивания отметьте появление синего кольца в слое амилового спирта. Сделайте вывод о большей степени устойчивости комплексного иона $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ в менее полярном растворителе $\mu_{(\text{H}_2\text{O})} = 1,84 \text{ Д}$, $\mu_{(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})} = 1,65 \text{ Д}$. Это свойство используется для извлечения малых количеств катионов кобальта, содержащихся в водных растворах.

Лабораторная работа № 7.4 **Образование внутрикомплексных соединений**

К 5 мл водопроводной воды добавьте 1-2 капли аммиачной буферной смеси и добавьте 1-2 капли раствора индикатора хромогена черного до появления хорошо заметной, но не очень темной винно-красной окраски, обусловленной образованием комплекса с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Добавьте 3-4 капли 0,05н. раствора трилона Б (комплексона III) до перехода винно-красной окраски в синюю. Сравните константы нестойкости комплексов Ca^{2+} и Mg^{2+} с хромогеном черным (соответственно $4 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-7}$) и комплексоном III ($2,7 \cdot 10^{-11}$ и $2 \cdot 10^{-9}$). Сделайте вывод о прочности комплексных соединений и о возможности использования этой реакции для открытия ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} и их количественного определения в воде (общая жесткость воды).

Лабораторная работа № 7.5 **Диссоциация комплексных соединений**

1) В две пробирки налейте по 4-5 капель раствора CuSO_4 . В одну из них добавьте 3-4 капли раствора NaOH , в другую - $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Обратите внимание на цвет осадков в каждой пробирке и составьте уравнения характерных реакций на ион меди Cu^{2+} .

2) В пробирку налейте 4-5 капель раствора CuSO_4 и добавьте столько же капель раствора NH_4OH до образования осадка. Отметьте цвет осадка и напишите уравнение реакции. Продолжайте прибавление по каплям раствора NH_4OH до растворения осадка с образованием комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ в избытке NH_4OH . Отметьте цвет раствора. Напишите уравнение реакции и назовите полученную комплексную соль. Сохраните полученный раствор для пункта в).

3) Разделите поровну в 2 пробирки раствор комплексной соли $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, полученный в предыдущем опыте. В одну из них добавьте 2-3 капли раствора NaOH , в другую 3-4 капли $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Имеются ли видимые изменения в каждой пробирке? Напишите уравнения диссоциации комплексной соли и комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ и выражение для его константы нестойкости. Объясните наблюдаемые явления, исходя из данных о величинах произведения растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuS : $\text{PP}_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 1,2 \cdot 10^{-12}$, $\text{PP}_{\text{CuS}} = 3,2 \cdot 10^{-38}$. Сделайте вывод о том, какие ионы обнаружены при диссоциации комплексных соединений.

Лабораторная работа № 8

Окислительно – восстановительные реакции

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 119 – 130.

Цель работы: изучение влияния различных факторов на окислительно - восстановительные реакции.

Задача: выяснить влияние среды, концентрации и температуры на продукты окислительно – восстановительных реакций.

Реактивы: растворы: NaOH (2н), H₂SO₄ (2н), CuSO₄ (0,5н), KI (0,5н), K₂Cr₂O₇ (0,5н), KNO₂ (0,5н), KMnO₄ (0,1н), H₂SO₄ (конц), HNO₃ (конц.), пероксид водорода, хлорная вода, сероводородная вода или водный раствор Na₂S, бензол (или толуол), Na₂SO₃ (крист.), металлический Zn, медная стружка, железный гвоздь;

Оборудование: пробирки вместимостью 10 см³, штативы для пробирок; наждачная бумага.

Лабораторная работа № 8.1

Окислительно-восстановительные процессы в реакциях замещения

В раствор сульфата меди (2-3 капли) опустить на 3-5 минут железный гвоздь, поверхность которого очищена наждачной бумагой. Что происходит? Составьте уравнение реакции.

Лабораторная работа № 8.2

Окислительные свойства хлорной воды

В пробирку с 2-3 каплями раствора иодида калия добавить 4-5 капель толуола (или бензола) и 3-5 капель хлорной воды. Встряхнуть пробирку и дать жидкостям расслоиться. Что наблюдается? Написать уравнение реакции.

Лабораторная работа № 8.3

Восстановительные свойства сероводорода

К 2 каплям раствора перманганата калия добавить 1-2 капли раствора серной кислоты и по каплям прибавить сероводородную воду до обесцвечивания раствора. Что происходит? Прodelать аналогичный опыт, взяв вместо перманганата калия раствор дихромата калия. Написать уравнения реакций электронно-ионным методом (ЭИМ).

Лабораторная работа № 8.4

Окислительные свойства перманганата калия в различных средах

В три пробирки поместить по 3 капли раствора перманганата калия. Затем в первую пробирку добавить 2 капли раствора 2н серной кислоты, во вторую – 2 капли раствора гидроксида натрия, после чего добавить в каждую пробирку несколько кристалликов сухой соли сульфата натрия до исчезновения окраски растворов. Как изменится цвет растворов? Написать уравнения реакций, используя ЭИМ.

Лабораторная работа № 8.5

Восстановительные и окислительные свойства сернистой кислоты и ее солей – сульфитов

а) В пробирку внести 2-3 капли раствора дихромата калия, подкислить 2-3 каплями раствора серной кислоты, по каплям добавить сульфит натрия до появления зеленой окраски раствора. Написать уравнение реакции, используя ЭИМ.

б) К 2 каплям раствора сульфита натрия прибавить 2 капли раствора сульфида натрия. Смесь подкислить 1-2 каплями раствора серной кислоты. Наблюдать появление чуть желтоватой мути (коллоидная сера). Написать уравнение реакции и сравнить свойства сульфита натрия с предыдущим случаем.

Лабораторная работа № 8.6

Восстановительные и окислительные свойства азотистой кислоты и ее солей – нитритов

а) В одну пробирку поместить 2-3 капли раствора перманганата калия, а в другую – 2-3 капли раствора дихромата калия. В оба раствора добавить по 3 капли 2н раствора серной кислоты и затем по несколько мл раствора нитрита калия. Объяснить изменения окраски растворов.

б) Внести в пробирку 3 капли раствора иодида калия, 5 капель 2н раствора серной кислоты и немного бензола (или толуола). К этой смеси прибавить 5 капель раствора нитрита калия. Написать уравнение реакции и сравнить свойства нитрит-ионов с предыдущими случаями.

Лабораторная работа № 8.7

Окислительные и восстановительные свойства пероксида водорода

а) К 3-4 каплям раствора иодида калия прибавить 2 капли 2н раствора серной кислоты и затем по каплям прибавить раствор пероксида водорода до появления желтой окраски. Для обнаружения в растворе йода внести в пробирку несколько капель толуола (или бензола) и пробирку встряхнуть.

б) К 2-3 каплям раствора перманганата калия прибавить 2 капли 2н раствора серной кислоты и затем по каплям прибавить раствор пероксида водорода до обесцвечивания раствора в пробирке. Наблюдать выделение пузырьков газа. Составить уравнение реакции и сравнить свойства пероксида водорода с предыдущим опытом.

Лабораторная работа № 8.8 **Окислительные свойства азотной кислоты**

В пробирку с медной стружкой добавить (под тягой!) 2-3 мл концентрированной азотной кислоты. Наблюдать выделение газа (какого цвета?). Составить уравнение реакции.

Лабораторная работа № 8.9 **Окислительные свойства концентрированной серной кислоты**

В две пробирки поместить немного металлического цинка. В одну пробирку добавить 2-3 капли разбавленной серной кислоты, а в другую – концентрированной серной кислоты (под тягой!) и немного нагреть. Что происходит? Написать уравнения реакций.

Лабораторная работа № 9 **Химические свойства р – элементов III А и IVA групп**

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 130 – 134, 143 – 145..

Цель работы: изучение химических свойств р-элементов IIIА и IVA групп на примере металлов алюминия, свинца и их соединений.

Задача: получить и изучить химические свойства элементов на примере соединений алюминия и свинца.

Реактивы и оборудование: 2 н. растворы HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH, NH₄OH; 1 н. растворы Al₂(SO₄)₃, HCl, NaOH; 30%-ный раствор NaOH; насыщенный раствор (NH₄)₂S; концентрированная HNO₃; 0,5 н растворы Pb(CH₃COO)₂, KI, Na₂CO₃, K₂CrO₄; алюминиевые стружки, кусочки свинца; лучинка, пробирки, воронка, фильтр, водяная баня.

Лабораторная работа № 9.1 **Действие кислот на алюминий**

В три пробирки налить порознь по 5 капель 2 н растворов кислот – соляной, серной и азотной – и внести в каждую пробирку немного алюминиевых стружек. Во всех ли пробирках происходит реакция?

Форма записи

Формула кислоты	Концентрация кислоты	Происходит ли реакция?	Уравнение реакции

Лабораторная работа № 9.2 **Пассивирование алюминия**

В пробирку поместить кусочек алюминия и прилить 5 капель концентрированной азотной кислоты. Через 3-4 мин слить кислоту, промыть металл водой и прилить 5 капель 2 н. раствора соляной кислоты. Почему алюминий теперь не реагирует с соляной кислотой?

Лабораторная работа № 9.3 **Действие щелочи на алюминий**

Поместить в пробирку немного алюминиевых стружек и прилить 5-7 капель 30%-ного раствора NaOH; слегка подогреть. Когда начнется энергичное выделение газа, поднести к отверстию зажженную лучинку. Что наблюдается? Составить уравнения происходящих реакций.

Лабораторная работа № 9.4 **Свойства гидроксида алюминия**

Налить в три пробирки по 4 капли 1 н. раствора сульфата алюминия. В первую и вторую пробирки прибавлять по каплям 2 н. раствор гидроксида натрия до образования объемистого осадка, а в третью прилить раствор гидроксида аммония. Подействовать на образовавшиеся осадки: а) раствором гидроксида натрия в избытке; б) раствором соляной кислоты; в) раствором гидроксида аммония в избытке. Написать уравнения реакций.

Лабораторная работа № 9.5 **Гидролиз солей алюминия**

Испытать на лакмус реакцию водного раствора сульфата алюминия и составить ионное уравнение гидролиза, имея в виду, что на холоду гидролиз сульфата идет до образования иона $AlOH^{2+}$.

Лабораторная работа № 9.6 **Разложение сульфида алюминия (проводить под тягой!)**

К 5 каплям 1 н. раствора сульфата алюминия прибавить раствор сернистого аммония $(NH_4)_2S$. Полученный осадок отфильтровать и промыть на фильтре водой. Разделить осадок на 2 части. К одной части прилить

разбавленную соляную кислоту. Что служит доказательством того, что осадок не является сульфидом алюминия? К другой части осадка прилить раствор щелочи. Что наблюдается? Что представляет собой осадок, полученный в результате взаимодействия $Al_2(SO_4)_3$ $(NH_4)_2S$? Написать уравнения реакций.

Лабораторная работа № 9.7 **Взаимодействие свинца с кислотами**

В три пробирки поместить по маленькому кусочку свинца (около 0,1 г) и добавить по 5-6 капель 2 н. растворов кислот; в первую - соляной, во вторую – серной, в третью – азотной. Что наблюдается? Нагреть все три пробирки на водяной бане. Во всех ли пробирках протекает реакция? В какой кислоте свинец растворяется практически полностью? Написать уравнения реакции растворения свинца.

Лабораторная работа № 9.8 **Взаимодействие свинца со щелочью**

К небольшому кусочку свинца (0,1 г), помещенному в пробирку, прибавить 6-10 капель 30%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирку с содержимым подогреть на водяной бане. Написать уравнение протекающей реакции.

Лабораторная работа № 9.9 **Малорастворимые соли свинца (II)**

В шесть пробирок налить по 2-3 капли 2н раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ и добавить по 2-3 капли 2н растворов: в первую – соляной кислоты, во вторую – серной кислоты, в третью – иодида калия, в четвертую – сульфида аммония, в пятую – хромата калия, в шестую – карбоната натрия. Обратить внимание на цвет каждого осадка. Написать уравнения реакций в ионном виде.

Лабораторная работа № 10 **Химические свойства элементов VIII В – группы**

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 134 – 137, 145 – 148.

Цель работы: изучение химических свойств элементов VIII В - группы на примере железа, кобальта, никеля.

Задача: получить и изучить химические свойства элементов на примере железа, кобальта, никеля.

Реактивы: 2н растворы: FeSO₄, CoCl₂, NiSO₄, FeCl₃, KI; конц. Растворы CoCl₂, NH₄CNS; 2н раствор NaOH; бромная вода; гранулы цинка; диэтиловый эфир; аниловый спирт.

Лабораторная работа № 10.1 **Получение гидроксидов металла**

В конические пробирки поместить отдельно по 2-3 капли растворов солей железа (II), кобальта (II) и никеля (II) и подействовать на них по каплям 2н. раствором щелочи. Наблюдать выпадение осадков. Осадок в пробирке с солью железа при перемешивании стеклянной палочкой буреет вследствие образования Fe(OH)₃. В пробирке с солью кобальта сначала выпадает осадок основной соли, который при добавлении щелочи и нагревании переходит в розовый: Co(OH)₂.

В пробирки с осадками кобальта и никеля добавить по 3-5 капель бромной воды (тяга!). В какой пробирке заметно протекает реакция?

Пробирку с Ni(OH)₂ и бромной водой нагреть на водяной бане. Протекает реакция



Сделать вывод об относительной легкости окисления ионов Fe²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺. Чем объясняется различное отношение гидроксидов железа, кобальта и никеля к кислороду воздуха?

Лабораторная работа № 10.2 **Окислительные свойства иона железа (III)**

В две конические пробирки внести по 4-5 капель раствора FeCl₃. В первую добавить 2-3 капли раствора иодида калия, во вторую бросить кусочек цинка. Что наблюдается? Написать уравнения реакций.

Лабораторная работа № 10.3 **Образование роданидного комплекса кобальта (II)**

В пробирку с 3 каплями концентрированного раствора хлорида кобальта (II) прибавить 8 капель концентрированного раствора роданида аммония или несколько кристаллов твердой соли. Отметить цвета раствора – цвет иона [Co(SCN)₄]²⁻. Написать уравнение реакции. К полученному раствору прибавлять по каплям дистиллированную воду до получения розовой окраски. Чем она вызвана? Затем в эту же пробирку добавить 8-10 капель смеси эфира с амиловым спиртом и сильно взболтать. Чем объяснить получение в эфирном слое цвета, характерного для комплекса.

На основании проделанных опытов сделать заключение об устойчивости комплекса в воде и эфирном слое. Эту реакцию используют для обнаружения кобальта.

Лабораторная работа № 11

Химические свойства элементов подгруппы хрома

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 137 – 139, 145 – 148.

Цель работы: изучение химических свойств элементов подгруппы хрома.

Задача: определить влияние среды на образование состава продуктов.

Реактивы и оборудование : 2н растворы: CrCl_3 , Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI , NaNO_2 , Na_2SO_3 конц. р-р HCl ; 2н растворы: NaOH , NH_4OH ; 1н раствор H_2SO_4 ; 0,1н HCl ; конц. HCl ; бензол; гранулы цинка, индикаторная бумага, пробирки, водяная баня.

Лабораторная работа № 11.1

Получение соединения хрома (II)

В цилиндрическую пробирку внести 10-15 капель раствора хлорида хрома (III), добавить 5-7 капель концентрированного раствора соляной кислоты и около миллилитра бензина или бензола. Последние, образуя верхний слой, предохраняют хром (II) от окисления кислородом воздуха.

После этого в пробирку внести 1-2 маленькие гранулы цинка. Обратить внимание на изменение окраски раствора. Составить уравнение реакции. Полученный раствор хлорида хрома (II) сохранить для следующего опыта.

Лабораторная работа № 11.2

Получение гидроксида хрома (II)

К 5-7 каплям раствора хлорида хрома (II), полученного в опыте 1, прибавлять по каплям избыток раствора щелочи. Что образуется? Какими свойствами обладает гидроксид хрома (II)?\

Лабораторная работа № 11.3

Получение и свойства гидроксида хрома (III)

В две конические пробирки внести по 5 капель раствора соли хрома (III) и добавить по каплям разбавленный раствор аммиака до образования обильного осадка гидроксида хрома (III). В одну из пробирок прилить 1н. раствор серной кислоты, в другую – 2н. раствор гидроксида натрия до растворения осадков. Отметить цвет растворов.

Затем во вторую пробирку по каплям добавлять 0,1н. раствор соляной кислоты до появления мути или осадка. Объяснить наблюдаемые явления. Написать уравнения всех протекающих реакций.

Лабораторная работа № 11.4

Гидролиз солей хрома (III)

С помощью индикаторной бумаги определить реакцию (кислая, нейтральная или щелочная) водных растворов солей хрома (III), имеющих в лаборатории. Затем в коническую пробирку внести 10 капель раствора соли хрома (III), добавить по каплям раствор карбоната натрия, наблюдать образование осадка. Карбонат хрома не образуется, так как в водном растворе подвергается полному гидролизу. Написать уравнение реакции гидролиза.

Лабораторная работа № 11.5

Окислительные свойства дихроматов

В три конические пробирки налить по 4-5 капель раствора дихромата калия и добавить по 2-3 капли раствора серной кислоты. Затем в первую пробирку прилить 2-3 капли раствора иодида калия, во вторую и третью столько же соответственно растворов нитрита и сульфита натрия. Нагреть растворы в пробирках на водяной бане и наблюдать изменение окраски. Составить уравнения соответствующих реакций методом полуреакций.

Лабораторная работа №12

Химические свойства элементов I В – группы

Перед выполнением работы необходимо изучить теорию и прорешать задачи вашего варианта, приведенные на с. 139 – 141, 145 – 148.

Цель работы: изучение химических свойств элементов I В - группы.

Задача: получить и изучить химические свойства соединений меди.

Реактивы и оборудование : 2н растворы: CuSO_4 , 10%-й Na_2CO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , KI , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; 2н раствор NaOH ; 30%-й раствор NaOH ; лакмусовая бумага пробирки, водяная баня, стеклянная палочка.

Лабораторная работа № 12.1

Получение и свойства гидроксида меди (II)

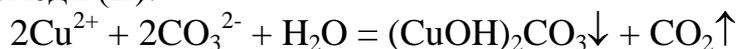
В коническую пробирку внести 5-7 капель раствора соли меди (II) и добавить такой же объем раствора щелочи. Каков цвет выпавшего осадка?

Перемешать стеклянной палочкой осадок в пробирке, а затем содержимое разделить на две части. К одной части добавить разбавленный раствор соляной кислоты, к другой – концентрированный раствор щелочи (30%-ный раствор). Что наблюдается? К каким гидроксидам по своим свойствам относится гидроксид меди (II)?

Лабораторная работа №12.2

Гидролиз солей меди (II)

Поместить в коническую пробирку 3-5 капель раствора сульфата меди (II) и добавить такой же объем 10%-ного раствора соды. Выпадает зеленый осадок – карбонат гидроксомеди (II):



Лабораторная работа №12.3

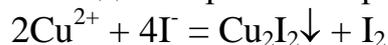
Гидролиз сульфата меди (II)

Нанести на полоски синей и красной лакмусовой бумаги по 1-2 капли раствора сульфата меди (II). Какая реакция среды? Повторить этот опыт с растворами нитрата и хлорида меди. Написать уравнения реакций гидролиза в ионном виде.

Лабораторная работа №12.4

Окислительные свойства иона меди (II)

К 3-5 каплям раствора сульфата меди (II) добавить столько же раствора иодида калия. Наблюдать изменение цвета раствора и выпадение осадка. Чтобы определить цвет осадка, следует удалить выделившейся иод. Для этого внести в пробирку несколько капель тиосульфата натрия до полного исчезновения желтой окраски иода. Каков цвет осадка? Уравнение реакции



При приливании избытка тиосульфата натрия иодид меди (I) может перейти в раствор с образованием соединения $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Приложение

Таблица П1. Термодинамические характеристики веществ

вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/(моль · К)	$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль
1	2	3	4
Al ₂ O ₃ (т)	-1676,0	50,9	-1582,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ (т)	-3434,0	239,2	-3102,9
С (графит)	0	5,7	0
CH ₄ (г)	-74,9	186,2	-50,8
CO (г)	-110,5	197,5	-137,1
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (т)	-1207,0	88,7	-1127,7
CaO (т)	-635,5	39,7	-604,2
CaCl ₂ (p-p)	-877,72	59,9	-816,59
Cl ₂ (г)	0	222,9	0
Cl ₂ O (г)	76,6	266,2	94,2
Fe (т)	0	27,2	0
FeO (т)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (т)	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O ₄ (т)	-1117,1	146,2	-1014,2
H ₂ (г)	0	130,05	0
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,2
HCl (ж)	-166,9	56,5	-131,2
HI (г)	26,6	206,5	1,8
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S (г)	-21,0	205,7	-33,8
Mg	0	32,55	0
MgO (т)	-601,8	26,9	-569,6
N ₂ (г)	0	191,5	0
NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
N ₂ O(г)	82,0	219,9	104,1
NO(г)	90,3	210,6	86,6
O ₂ (г)	0	205,0	0
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
COCl ₂ (г)	-220,3	283,9	-266,9
S (т)	0	31,9	0
PCl ₅ (т)	-374,89	364,5	-305,4
PCl ₃ (г)	-287,02	311,66	-260,5
I ₂ (г)	62,24	260,6	19,37

1	2	3	4
CH ₃ OH (г)	-202,10	239,9	-163,4
N ₂ H ₄ (г)	95,4	238,36	169,28
ZnS (т)	-201	57,7	-239,8
ZnO (т)	-349,0	43,5	-318,2
CaC ₂ (т)	-59,9	70,0	-64,9
CH ₃ Cl (г)	-86,2	234,5	-69,8

Таблица П2. Эбулиоскопические (K_3) и криоскопическая (K_K) постоянные некоторых растворителей.

Постоянные растворителей, кг · К/моль	Вода	Этанол	Бензол	Тетрахлорид углерода
K_3	0,52	1,22	2,53	5,02
K_K	1,85	1,99	5,12	29,8

Таблица П3. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах (при 298 К).

Электролит	K_d
1	2
Азотистая кислота HNO ₂	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Алюминиевая кислота HAlO ₂	$K_1=6 \cdot 10^{-4}$
Борная кислота H ₃ BO ₃	$K_1=5,8 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$
Бромноватистая кислота HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$
Кремниевая кислота H ₂ SiO ₃	$K_1=2,2 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,6 \cdot 10^{-12}$
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Селеноводородная кислота H ₂ Se	$K_1=1,7 \cdot 10^{-4}$ $K_2=1 \cdot 10^{-11}$
Сернистая кислота H ₂ SO ₃	$K_1=1,7 \cdot 10^{-2}$ $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная кислота H ₂ S	$K_1=1,1 \cdot 10^{-7}$ $K_2=1 \cdot 10^{-14}$
Теллуристая кислота H ₂ TeO ₃	$K_1=3 \cdot 10^{-3}$ $K_2=2 \cdot 10^{-8}$
Теллуриоводородная кислота H ₂ Te	$K_1=1 \cdot 10^{-3}$ $K_2=1 \cdot 10^{-11}$

1	2
Угольная кислота H_2CO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая кислота HOCl	$5 \cdot 10^{-8}$
Фосфорная кислота H_3PO_4	$K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,3 \cdot 10^{-8}$ $K_3=1,3 \cdot 10^{-12}$
Фтороводородная кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодородная кислота HCN	$7,9 \cdot 10^{-2}$
Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$K_1=5,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2=5,4 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид аммония NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Вода H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$
Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$	$K_3 = 1,38 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$K_2 = 1,3 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$	$K_2 = 1,82 \cdot 10^{-11}$ $K_3 = 1,35 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$	$K_2 = 3,4 \cdot 10^{-7}$
Гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$	$K_2 = 2,5 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид серебра AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Гидроксид свинца $\text{Pb}(\text{OH})_2$	$K_1=9,6 \cdot 10^{-4}$ $K_2=3 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$	$K_3 = 1 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$K_1=4,4 \cdot 10^{-5}$ $K_2=1,5 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$	$K_2 = 5 \cdot 10^{-3}$
Гидроксид марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$	$K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$

Таблица П4. Приближенные значения коэффициентов активности ионов в водных растворах (при 298К)

ионы	Коэффициенты активности при ионной силе					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
водорода	0,98	0,92	0,91	0,88	0,86	0,84
однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Таблица П5. Произведения растворимости труднорастворимых в воде соединений (при 298К)

вещество	ПР	вещество	ПР
1	2	3	4
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	PbCl ₂	$2,12 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ SO ₄	$7,7 \cdot 10^{-5}$	PbCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-13}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-25}$
Ca(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-6}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
BaCrO ₄	$2,3 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	AgOH	$1,93 \cdot 10^{-8}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	Al(OH) ₃	$5,1 \cdot 10^{-33}$
MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Cr(OH) ₃	$6,7 \cdot 10^{-31}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$
FeS	$3,7 \cdot 10^{-19}$		

Таблица Пб. Значения электроотрицательности элементов

H																
2,1																
Li	Be	B											C	N	O	F
1,0	1,5	2,0											2,5	3,0	3,5	4,0
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl
0,9	1,2	1,5											1,8	2,1	2,5	3,0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9	1,6	1,6	1,8	2	2,4	2,8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	1,9	2,2	2,2	2,2	1,9	1,7	1,7	1,8	1,9	2,1	2,5
Cs	Ba	La-	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
		Lu														
0,7	0,9	1,0-	1,3	1,5	1,7	1,9	2,2	2,2	2,2	2,4	1,9	1,8	1,9	1,9	2,0	2,2
		1,2														

Таблица П7. Геометрия молекул, ионов, комплексов

Число σ -связей, равное координационному числу (К.Ч.) центрального атома (Ц.А.), и число неподеленных электронных пар (НЭП) в сумме определяют тип гибридизации и геометрию частиц

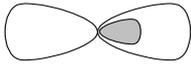
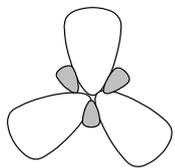
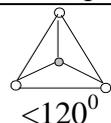
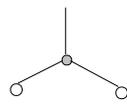
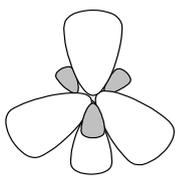
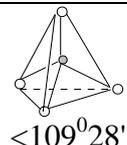
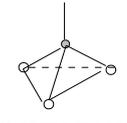
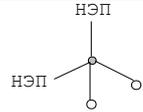
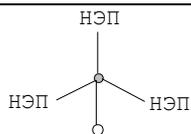
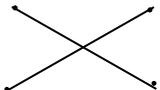
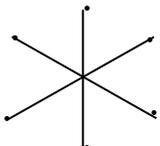
К.Ч. ц.а. (число σ -связей)	число НЭП	тип гибридизации	пространственная ориентация гибридных атомных орбиталей (АО)	геометрическая конфигурация частицы	примеры соединений
2	-	sp		 <math><180^\circ</math> линейная трехцентровая	BeCl ₂ , CO ₂ , ZnCl ₂ , CS ₂ , N ₂ O (NNO) ц.а.
	1			1	 линейная двухцентровая
3	-	sp ²		 <math><120^\circ</math> плоская треугольная	BF ₃ , BO ₃ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₃
	2			1	НЭП  угловая
4	-	sp ³		 <math><109^\circ28'</math> тетраэдрическая	CH ₄ , CF ₄ , CCl ₄ , ClO ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , BF ₄ ⁻ , BeF ₄ ²⁻
	3			1	НЭП  треугольная пирамида
2	2			НЭП  угловая	H ₂ O, H ₂ S, H ₂ Se, SeF ₂ , TeF ₂ , OF ₂
1	3			НЭП  линейная	HF, HCl, HBr, HI, BrF, IF

Таблица П8. Типовые случаи пространственной структуры комплексных

ИОНОВ

К.ч. – число σ -связей, число орбиталей в гибридизации	Магнитные свойства	Тип гибридизации	Геометрическая конфигурация	Примеры
2	ДМ	sp	 <p>линейная</p>	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
4	ПМ	sp^2	 <p>тетраэдр</p>	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	ДМ			$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{HgI}_4]^{2-}$
	ДМ	dsp^2	 <p>квадрат</p>	$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ $[\text{AuCl}_4]^-$
6	ПМ	sp^3d^2	 <p>октаэдр</p>	$[\text{FeF}_6]^{4-}$ $[\text{CoF}_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
	ДМ			$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ $[\text{AlF}_6]^{3-}$
	ПМ	d^2sp^3	$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	
	ДМ		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	

ДМ – диамагнитные свойства, ПМ – парамагнитные свойства

Экзаменационные вопросы

Эквивалент. Моль – эквивалент. Молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов.

1. Простое и сложное вещество.
1. Основные классы неорганических соединений.
2. Номенклатура неорганических соединений.
3. Графические формулы неорганических соединений.
4. Понятие основности кислоты и кислотности основания.
5. Относительная атомная масса вещества, относительная молекулярная масса вещества, молярная масса вещества, количество вещества.
6. Эквивалент, моль – эквивалент, молярная масса эквивалента, фактор эквивалентности, закон эквивалентов.

Основы химической термодинамики.

1. Определение термодинамической системы. Классификация термодинамических систем.
2. Термодинамические параметры и термодинамические функции. Классификация.
3. Термодинамические процессы.
4. Первый закон термодинамики. Применение первого закона термодинамики к изобарным и изохорным процессам.
5. Стандартная теплота образования и стандартная теплота сгорания вещества, тепловой эффект химической реакции.
6. Термохимия. Закон Гесса и следствия из него. Экзотермические и эндотермические процессы.
7. Второй закон термодинамики. Энтропия. Статистический характер энтропии.
8. Расчет изменения энтропии химической реакции в стандартных условиях.
9. Постулат Планка.
10. Термодинамические функции: энергия Гиббса и энергия Гельмгольца.
11. Определение направления протекания химической реакции.

Основы химической кинетики.

1. Основные понятия химической кинетики: скорость химической реакции, кинетическая кривая, молекулярность реакции, механизм реакции, лимитирующая стадия.
2. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Порядок реакции.
3. Зависимость скорости реакции от температуры: правило Вант – Гоффа, уравнение Аррениуса. Температурный коэффициент, энергия активации и предэкспоненциальный множитель химической реакции.
4. Каталитические реакции, катализатор, ингибитор.

5. Энергетические диаграммы эндотермической и экзотермической реакции, каталитической реакции.

6. Механизм ферментативного катализа. Уравнение Михаэлиса – Ментен.

Основы химического равновесия.

1. Химическое равновесие. Признаки химического равновесия.

2. Термодинамический и кинетический подход к описанию химического равновесия.

3. Константа химического равновесия.

4. Изотерма, изобара, изохора химической реакции.

5. Принцип Ле – Шателье. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия.

Дисперсные системы.

1. Определение дисперсной системы (ДС), дисперсионная среда, дисперсионная фаза.

2. Характеристика ДС.

3. Классификация ДС.

4. Строение мицеллы коллоидной системы.

5. Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидной системы.

6. Электролитная коагуляция. Коагулирующая способность электролита. Порог коагуляции. Правило Шульце – Гарди.

Способы выражения концентрации раствора.

1. Процентная концентрация (массовая доля) растворенного вещества,

2. Молярная концентрация растворенного вещества,

3. Эквивалентная (нормальная) концентрация растворенного вещества,

4. Моляльная концентрация растворенного вещества,

5. Молярная доля растворенного вещества,

6. Титр раствора.

7. Переход от одного способа выражения концентрации растворенного вещества к другому.

Коллигативные свойства растворов.

1. Растворы, определение. Растворитель. Растворенное вещество. Физико – химическая теория растворов.

2. Определение коллигативных свойств растворов.

3. Давление насыщенного пара растворителя и раствора. Температура кипения и температура замерзания растворителя и раствора. Осмотическое давление. Осмос. Гипо - , гипер - , изотонические растворы.

4. Законы Рауля и Вант – Гоффа.

5. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы растворителя. Физический смысл.

6. Криоскопический и эбулиоскопический метод определения молярной массы растворенного вещества.

Теория электролитической диссоциации.

1. Определение электролитической диссоциации.
2. Степень и константа диссоциации.
3. Законы Рауля и Вант – Гоффа для растворов электролитов.
4. Изотонический коэффициент и степень диссоциации.
5. Сильные и слабые электролиты. Ионные уравнения.
6. Сильные электролиты. Ионная сила раствора. Активность.

Коэффициент активности.

7. Слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда.
8. Вода – слабый электролит. Ионное произведение воды.

Водородный и гидроксильный показатель. Кислая и щелочная среда.

9. Расчет pH растворов кислот и оснований (сильных и слабых).
10. Гидролиз солей. Расчет pH растворов солей.
11. Буферные растворы. Буферная емкость.
12. Гетерогенные равновесия в растворе. Насыщенный раствор.

Растворимость вещества. Произведение растворимости. Влияние одноименного иона на растворимость вещества.

Квантово – механические представления строения атома.

1. Понятие орбитали, энергетический подуровень, энергетический уровень.

2. Уравнение Шредингера.

3. Квантовые числа: главное квантовое число, орбитальное квантовое число, магнитное квантовое число, спиновое квантовое число.

4. Строение многоэлектронных атомов: принцип минимальной энергии, правило В. Клечковского, принцип Паули, правило Гунда.

5. Основное и возбужденное состояние атома.

6. Формирующий электрон.

Периодический закон Д.И. Менделеева. Периодическая система Д.И. Менделеева.

1. Периодический закон Д.И. Менделеева.

2. Период. Группы. Подгруппы. Триады. Семейства.

3. Закономерности изменения свойств (радиус атома, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, металличность, неметалличность, окислительная и восстановительная способность) элементов и соединений.

4. Характеристика элемента по положению в периодической системе.

Химическая связь.

1. Определение химической связи. Виды химической связи.

2. Валентность элемента в основном и возбужденном состоянии.

3. Основные характеристики химической связи: длина связи, энергия связи, валентный угол.

4. Ковалентная химическая связь. Свойства ковалентной связи: насыщенность, направленность, кратность связи, полярность связи.

5. Метод валентных связей: обменный механизм образования химической связи, донорно – акцепторный механизм образования химической связи.

6. Понятие гибридизации. Геометрическая форма молекулы и иона.

Комплексные соединения.

1. Комплексные соединения, определение. Координационная теория Вернера. Комплексообразователь, координационное число, лиганд, дентантность лиганда, внутренняя сфера, внешняя сфера.

2. Номенклатура комплексных соединений.

3. Равновесия с участием комплексных ионов. Константа нестойкости.

4. Применение метода валентных связей для описания геометрии комплексного иона.

5. Теория кристаллического поля.

Окислительно – восстановительные реакции.

1. Степень окисления.

2. ОВР – определение. Процесс окисления и восстановления, окислитель и восстановитель. Типы ОВР.

3. Важнейшие окислители и восстановители.

4. Метод электронного баланса.

5. Метод полуреакций.

6. Влияние среды на характер протекания реакции.

7. Эквивалент окислителя и восстановителя.

8. Окислительно – восстановительный электрод. Потенциал окислительно – восстановительного электрода. Уравнение Нернста.

9. Определение направления протекания ОВР. Связь изменения энергии Гиббса в стандартных условиях с электродвижущей силой и константой равновесия ОВР.

Химия элементов.

1. Химия s - элементов.

2. Химия p - элементов.

3. Химия d - элементов.

Примерные задания

1. Для комплексного соединения $K_3[Fe(CN)_6]$ укажите комплексообразователь, лиганды, координационное число комплексообразователя, внешнюю и внутреннюю сферы, определите степень окисления комплексообразователя. Дайте название соединению. Напишите уравнение электролитической диссоциации этого комплексного соединения и выражение константы нестойкости комплексного иона.

2. В каком объёме 0,06 н. раствора хлорида железа (III) содержится 8 г вещества? Какой объём 5% - ного раствора гидроксида натрия потребуется для полного осаждения гидроксида железа.

3. Составить уравнения реакций, которые выражаются следующими ионно- молекулярными уравнениями:

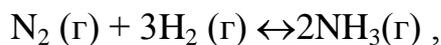
а) $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$; б) $3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$.

4. Методом полуреакций подберите коэффициенты в уравнении:



Укажите процессы окисления и восстановления, окислитель и восстановитель. Рассчитайте молярную массу эквивалента окислителя и восстановителя.

5. Как повлияет изменение температуры и давления на равновесие химической реакции



если $\Delta_r H^\circ = -92,4$ кДж/моль.

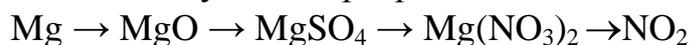
6. Напишите электронную конфигурацию атома в основном состоянии с порядковым номером 40. Покажите графически распределение электронов на внешнем энергетическом уровне. Возможно ли возбужденное состояние атома? Определите валентность элемента в основном и возбужденном состояниях. К какому семейству относится данный элемент?

7. Найдите степень диссоциации хлорноватистой кислоты HOCl в 0,1 М растворе, если $K_{\text{дисс}} = 5 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте pH этого раствора.

8. В какой цвет будет окрашен лакмус в водном растворе FeCl_3 ? Ответ обоснуйте. Рассчитайте pH раствора этой соли, если $K_{\text{дисс}3} = 6,76 \cdot 10^{-3}$, а концентрация раствора соли 0,1 М.

9. Рассчитайте температуру кипения водного раствора глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ массовой долей 15 %, если $K_3 (\text{H}_2\text{O}) = 0,516$.

10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Литература

1. Гельфман М.И. Неорганическая химия / М.И. Гельфман, В.П. Юстратов. – СПб; М.; Краснодар: Лань, 2007.
2. Князев Д.А. Неорганическая химия / Д.А. Князев, С.Н. Смартыгин. – М.: Дрофа, 2012.
3. Елфимов В.И. Основы общей химии. / В.И. Елфимов. – М.: НИЦ ИНФРА – М, 2015. – 256 с.
4. Коровин Н.В. Общая химия. / Н.В. Коровин. – М., Высш. шк., 2007. – 557 с.
5. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. / Ю.А. Ершов, В.А. Попков, А.С. Берлянд. – М.: Юрайт, 2014. – 560 с.
6. Химия. / Под ред. проф. В.В. Денисова. – М.: ИКЦ «МарТ», 2003. – 464с.
7. Жолнин В.А. Общая химия. / В.А. Жолнин, под ред. В.А. Попкова. – 2012. – 400с.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. / Н.Л. Глинка. – М.: Интеграл – Пресс, 2009. – 250 с.
9. Пузаков С.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. / С.А. Пузаков, В.А. Попков, А.А. Филиппова. – М.: Юрайт, 2014. – 255 с.
10. Батаева Е.В. Задачи и упражнения по общей химии. / Е.В. Батаева, А.А. Буданова. Под ред. С.Ф. Дунаева. М. : «Академия», 2010. – 160 с.
11. Практикум по неорганической химии. / Р.Ф. Халимов, Р.А. Нурушев, Н.Г. Калегина, Г.Ю. Нуриева, Г.Б. Шабаева, Башкирский ГАУ. – Уфа: Изд – во БГАУ, 2006. – 180 с.
12. Задачи и упражнения по общей химии. / Б.И. Адамсон, О.Н. Гончарук, В.Н. Камышова и др. Под ред. Н.В. Коровина – М. Высш. шк., 2004. – 255 с.
13. Методические указания и задания к выполнению контрольной работы по неорганической химии для студентов заочного обучения направления 260200 Производство продуктов питания из растительного сырья, 260300 Технология сырья и продуктов животного происхождения. / Н.Г. Калегина, Р.А. Нурушев, Башкирский ГАУ. – Уфа: Изд – во БГАУ, 2006. – 67 с.
14. Основные закономерности химических процессов. Методические указания для самостоятельной работы студентов направления 260601 Машины и аппараты пищевых производств, 260602 Пищевая инженерия малых предприятий. / Е.С. Ганиева, Р.Ф. Халимов, Башкирский ГАУ. – Уфа: Изд – во БГАУ, 2006. – 72 с.
15. Кузнецов Ю.М. Химия координационных соединений: в 2ч. / Ю.М. Кузнецов. – М. Издательство Юрайт, 2016 – 439с.
16. Кузнецов Н.Т. Комплексные соединения. Методическое пособие. / Н.Т. Кузнецов, Б.Д. Стёпин, Л.Ю. Аликберова, Н.С. Рукк. / М., МИТХТ, 2002.